This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NE 35
M2
Book

LANE
MEDICAL LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885
Gift
Boston Medical Library

LANE MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
MEDICAL CENTER
STANFORD, CALIF. 94305

DIE

ANALYSE DER MILCH.

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN UNTERSUCHUNG

FÜR

CHEMIKER, PHARMAZEUTEN UND ÄRZTE.

DIE

ANALYSE DER MILCH.

ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN UNTERSUCHUNG

DIESES SECRETES

FÜR

CHEMIKER, PHARMAZEUTEN UND ÄRZTE

VON

Dr. med. EMIL PFEIFFER
IN WIESBADEN.

MIT FÜNF ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.
VERLAG VON J. F. BERGMANN.
1887.

JC
887

Vorwort.

Die Milch ist unzweifelhaft eines der wichtigsten Nahrungsmittel des Menschen, denn nicht nur leben Säuglinge und Kinder ausschliesslich oder fast ausschliesslich von Milch, auch in der Ernährung der Erwachsenen spielt die Milch eine beträchtliche Rolle, selbst wenn man davon absieht, dass auch manche Erwachsene, besonders Kranke und Schwache, Milch als Hauptnahrungsmittel oder selbst als ausschliessliche Nahrung verbrauchen. Die gute oder schlechte Beschaffenheit eines so vielfach verwendeten Nahrungsmittels ist daher von der einschneidensten Bedeutung für das Wohlergehen eines sehr beträchtlichen Theiles der Bevölkerung. Die vielfachen Nachtheile, welche der Genuss schlechter Milch für die Gesundheit mit sich bringt, besonders für die Gesundheit von schwachen Organismen: von Säuglingen, Kindern und Kranken, war Veranlassung, dass allenthalben von Hygienikern, Aerzten und Behörden darauf gedrungen wurde, den Verkauf der Milch einer scharfen Controlle zu unterziehen, um so die Consumenten vor Schädigung zu wahren. Diese Marktcontrolle der Milch konnte jedoch immer nur eine unvollkommene sein, da die Apparate und Methoden, welche den Beamten für ihre Bestimmungen in die Hand gegeben wurden, nur approximative Werthe lieferten. Als letzte Instanz, um die Beschaffenheit einer Milch zu beurtheilen, blieb doch immer die chemische Analyse übrig. Die oben erwähnte hohe Bedeutung nun, welche der Milch als Nahrungsmittel zukommt, rechtfertigt wohl

den in der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuch, die chemische Analyse der Milch in einem besonderen Werke zu behandeln, ähnlich wie dies für andere wichtige Nahrungsmittel, besonders den Wein, schon geschehen ist. Zu diesem Versuche wurde der Verfasser um so mehr bestimmt, als er durch jahrelange Beschäftigung mit dem betreffenden Gegenstande sich überzeugen musste, dass die Analyse der Milch an zwei Hauptmängeln leidet. Der erste derselben ist das Fehlen einer einheitlichen Methode der Milchanalyse und der zweite ist der, dass innerhalb der verschiedenen verwendeten Methoden eine ganze Reihe von Bestimmungsarten einzelner Körper figuriren, welche durchaus ungenau sind und fehlerhafte Resultate liefern müssen. Der Wunsch des Verfassers ging daher hauptsächlich dahin: einmal, für die Analyse der Milch gewisse einheitliche Methoden zu empfehlen, um die an verschiedenen Orten erhaltenen Resultate sofort für jede Vergleichung verwendbar zu machen und dann zweitens, die ungenauen Methoden als solche zu kennzeichnen und wo möglich zum Verschwinden zu bringen. Die ausgedehnte praktische Erfahrung des Verfassers auf diesem Gebiete hat denselben allerdings veranlasst, in den vorgeschlagenen Methoden häufig von dem landläufig Ueblichen abzuweichen oder ganz neue Methoden anzugeben. Da aber für alle Modificationen und für alle neuen Methoden ausreichende analytische Belege geliefert werden, so kann Jeder sich selbst über den Werth oder Unwerth derselben sein Urtheil bilden.

Die vorgeführten Methoden sind demnach auch nur solche, welche allen streng wissenschaftlichen Anforderungen genügen. Alle nur approximative Werthe liefernden Untersuchungsmethoden der Milch, wie sie z. B. bei der Marktcontrolle vielfach ausgeübt werden, sind ganz übergangen oder nur erwähnt.

Die analytische Grundlage des Werkchens ist in allen ihren Theilen in dem Laboratorium des Herrn Dr. C. Schmitt zu Wies-

baden und zwar auf der unter dessen Leitung stehenden amtlichen Lebensmitteluntersuchungsstation ausgearbeitet. Durch die Liberalität des Herrn Dr. C. Schmitt stand mir diese Anstalt mit ihrem vortrefflich eingerichteten Laboratorium für alle meine Arbeiten zur Verfügung, was ich hier mit dem wärmsten Danke anerkenne. Auch den früheren Assistenten der Anstalt, den Herren Dr. Hiepe und Dr. C. Otten bin ich für ihre stets bereite Hülfe mit Rath und That zu besonderem Danke verpflichtet.

Wiesbaden, im August 1886.

Dr. Emil Pfeiffer.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Vorwort.

Einleitung 1

I. Abschnitt.

Qualitative chemische Prüfung der Milch 5

I. Ist eine zur Untersuchung stehende milchähnliche Flüssigkeit wirkliche Milch oder nur irgend eine, das Aussehen der Milch darbietende künstlich bereitete Mischung (Emulsion)? 5

II. Von welcher Thierspecies rührt eine sicher als Milch constatirte Flüssigkeit her? 11

Schema über die qualitativen Unterschiede verschiedener Milcharten 14

III. Ist die als von einer bestimmten Thierspecies herrührend bekannte Milch frisch und unverfälscht, oder ist dieselbe durch längere Aufbewahrung verdorben oder durch Zusätze verfälscht? 15

a) Ist die Milch frisch? 15

b) Ist die Milch durch Zusätze verfälscht? 16

Conservirende Zusätze 16

Kohlensaures Natron 16

Benzoësäure, Borax und Borsäure 17

Benzoësäure 17

Borsäure 18

Salicylsäure 19

Verfälschungen 20

Stärkemehl 20

Wasser 20

II. Abschnitt.

Quantitative chemische Analyse der Milch . . . 23

I. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes 23

II. Die Bestimmung der Trockensubstanz 25

III. Die quantitative Bestimmung der Eiweisskörper der Milch . . . 26

Seite

a) Bestimmung sämmtlicher Eiweisskörper en bloc 26
b) Fractionirte Bestimmung der Eiweisskörper 32
1. Behandlung des Colostrums 32
2. Behandlung der ausgebildeten Milch 34
α) Menschliche Milch 34
Säurefällung 34
Alkoholfällung 36
β) Kuhmilch 37
Salzsäurefällung 37

IV. Die quantitative Bestimmung des Milchfettes — „der Butter“ . . 38
a) Menschliche Milch, Colostrum, Eselinnenmilch, Stutenmilch 39
b) Kuhmilch 44
Gewichtsanalytische Fettbestimmung-Methode 44
Aräometrische Fettbestimmungs-Methode 45

V. Die quantitative Bestimmung des Milchzuckers 52
Soxhlet's Verfahren 54
Verfahrens des Verfassers 55
VI. Die quantitative Bestimmung der Salze 58
VII. Die quantitative Bestimmung der Säure 59

III. Abschnitt.

Systematischer Gang der Milchanalyse 60

IV. Abschnitt.

Analytische Belege 62
Beleg No. 1 62
„ „ 2 63
„ „ 3 64
„ „ 4 65
„ „ 5 67
„ „ 6 71
„ „ 7 72
„ „ 8 81
Sach-Register 83

Einleitung.

Die Milch, das Secret der Milchdrüsen der Säugethiere, stellt eine rein weisse oder weissliche bis gelblichweise oder bläulichweisse undurchsichtige Flüssigkeit dar von unbestimmtem fadem Geruche und süsslichem angenehmem Geschmacke. Die Undurchsichtigkeit und die weisse Farbe werden erzeugt von zahllosen, mikroskopisch kleinen, in einer farblosen Flüssigkeit vertheilten Fetttröpfchen (Milch- oder Butterkügelchen). Das nahezu farblose oder doch nur schwach gelblich fluorescirende Menstruum (Milchserum) enthält Eiweiss, Zucker und Salze gelöst. Die Milch ist also physikalisch eine Fett (Butter) -Emulsion in einer eiweiss-, zucker- und salzhaltigen Flüssigkeit.

Lässt man die Milch einige Zeit in einem Glasgefässe ruhig stehen, so zeigt die vorher ganz homogene Flüssigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit, meistens jedoch erst nach einigen Stunden, eine deutliche Scheidung in zwei Schichten, eine obere vollständig undurchsichtige und etwas gelblich gefärbte Schicht: die Rahmschicht, und eine untere, etwas mehr durchscheinende Schicht: die eigentliche Milchschicht oder die entrahmte Milch.*) Die Bildung der Rahmschicht, welche immer im Vergleiche zu der Höhe der eigentlichen

*) Die menschliche Milch bildet nach längerem Stehen drei Schichten: 1) die Rahmschicht, welche die geringste Höhe hat, dann 2) die rein weisse Schicht, welche unterhalb der Rahmschicht liegt und bei verschiedenen Milchproben von sehr verschiedener Mächtigkeit ist, und endlich 3) die Molkenschicht, welche den untersten Theil des Gefässes einnimmt. Letztere Schicht ist am durchscheinendsten. Die „rein weisse Schicht" und die „Molkenschicht" können durch eine eben so scharfe Grenzlinie geschieden sein, wie die Rahmschicht und die rein weisse Schicht, doch kann die Grenze auch verschwommen sein.

Milchschicht eine geringe Mächtigkeit besitzt (höchstens etwa ein Zehntel) beruht darauf, dass die grösseren der in dem Milchserum suspendirten Butterkügelchen vermöge ihres geringeren specifischen Gewichtes nach oben steigen und durch ihre Ansammlung die Rahmschicht bilden.

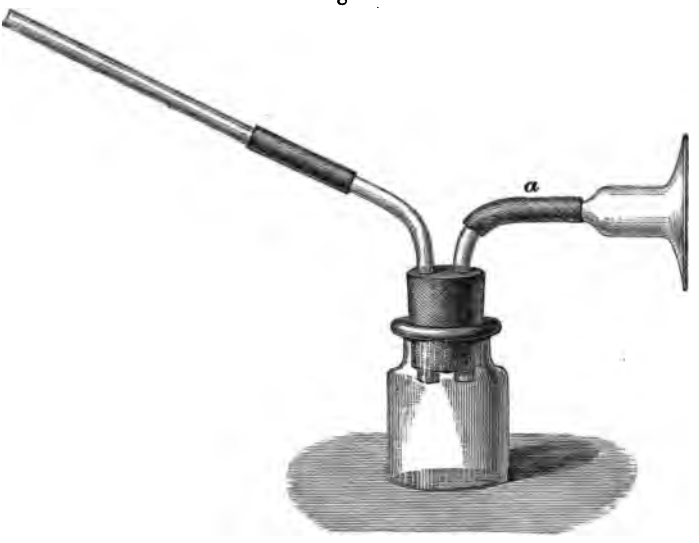
Lässt man die Milch mehrere Tage stehen, so bildet sich in jeder Milch freie Säure. Gleichzeitig mit der Säurebildung, jedoch unabhängig von ihr, da dieselbe Erscheinung auch in alkalisch gemachter Milch eintritt, bildet sich in der Milch eine Gerinnung. Kuhmilch und Ziegenmilch gerinnen hierbei zu einem einzigen gallertartigen Kuchen, während Frauen-, Eselinnen- und Stutenmilch nur einzelne, in der Milch vertheilte Gerinnselflocken bilden, welche zum Theile nach oben unter die Rahmschicht aufsteigen, zum Theile zu Boden sinken. Nach der Gerinnung ist die Milch zur Analyse wenig tauglich, da bei der Kuh- und Ziegenmilch die feste Gerinnung die Abmessung und Wägung der erforderlichen Milchmenge sehr erschwert und da ausserdem durch den Säurungsprocess viel Milchzucker verloren geht. Jedenfalls kann man aus der Analyse einer geronnenen und sauer gewordenen Milch keine Schlüsse auf die ursprüngliche Beschaffenheit derselben ziehen.

Für die Analyse ist es von Wichtigkeit, die Art der Milchgewinnung zu berücksichtigen. Bei der Thiermilch muss, wenn die Milch eines Thieres im Allgemeinen, d. h. ohne Rücksicht auf specielle Secretionsmodificationen, untersucht werden soll, jedesmal die Milchdrüse völlig entleert werden, d. h. das Thier muss völlig abgemolken und dann alle bei dieser Melkung gewonnene Milch gut und völlig gemischt werden. Soll die Milch eines Stalles oder einer ganzen Meierei untersucht werden, so muss die Milch sämmtlicher vorhandenen Thiere vermischt und die zur Analyse verwendete Probe unter beständigem Umrühren der ganzen Milchmenge (von oben nach unten, da dies die Aufrahmung verhindert) entnommen werden. Auch später muss bei Entnahme irgend einer Quantität Milch aus der vorhandenen Probe die ganze Milch beständig geschüttelt, resp. bewegt werden.

Auch bei der Frauenmilch muss, wenn die Milch im Allgemeinen untersucht werden soll, die Brustdrüse völlig entleert werden. Bei

der Frauenmilch zeigt sich nämlich noch deutlicher, als bei der Thiermilch — bei welcher es übrigens ebenfalls immer vorhanden ist — das eigenthümliche Verhalten, dass die später der Drüse entnommenen Milchproben immer fettreicher werden, in dem Grade, dass die letzten Proben gegenüber den ersten den 4- bis 5fachen Fettgehalt zeigen können. Wenn es daher darauf ankommt, die Milch im Ganzen zu untersuchen, so muss immer die Brust völlig entleert werden. Da unter Umständen Derjenige, welcher die Analyse auszuführen hat, auch die Probe aus der Brust entnehmen muss, so folgen hier einige hierbei zu berücksichtigende Gesichtspunkte.

Fig. 1.



Wie man die Milch am besten aus der Brust herausbefördert: durch Pressen oder durch Saugen, muss in jedem einzelnen Falle besonders ermittelt werden. In einem Falle giebt das Auspressen der Brust reichliche Mengen von Milch, während das Saugen keinen Tropfen ergeben hatte. Am schonendsten für die Brust ist immer das Saugen. Das Auspressen der Brust geschieht, indem man mit der ganzen weit gespreizten Hand die Brust an ihrer Basis umfasst und nun unter Annäherung des Daumens an die übrigen Finger gegen die Warze hinstreicht. Die Warze befindet sich hierbei über einem geräumigen Glastrichter, aus welchem die Milch in ein untergesetztes

Fläschchen ablaufen kann. Das Absaugen geschieht entweder mittelst der Milchpumpe oder mittelst des vorstehend abgebildeten Milchsaugers (Fig. 1). Derselbe besteht aus einer kleinen, etwa 25—30 ccm haltenden, weithalsigen Glasflasche, auf welcher ein doppelt durchbohrter Kautschukpfropf luftdicht aufsitzt. Durch die beiden Bohrungen des Pfropfens sind gebogene Glasröhren luftdicht gesteckt, deren untere Enden die Fläche des Pfropfens kaum überragen. An der einen dieser Röhren ist durch einen Gummischlauch ein gläsernes Warzenhütchen, an der anderen eine gerade Glasröhre angesetzt, welche zum Ansaugen des Apparates dient. Dem Ansaugen der Brust geht am besten ein gelindes Streichen derselben und eine mechanische Reizung der Warze mit den Fingern durch Kneten und Reiben voraus, da dann die Milch besser „einschiesst." Auch während des Ansaugens kann der Milchausfluss durch Umfassen der Brust und leichtes Streichen befördert werden. Hat man die Luft in dem Apparate durch Aussaugen möglichst verdünnt, so kann man den negativen Druck durch Zusammendrücken des dem Munde des Aussaugenden zunächst gelegenen Kautschukschlauches längere Zeit erhalten. Ist das Reservoir gefüllt, so comprimirt man bei a, nimmt das Fläschchen rasch ab und entleert seinen Inhalt in ein bereitstehendes Sammelgefäss, um es dann sofort wieder auf den Kautschukpfropfen aufzustecken.

I. Abschnitt.

Qualitative chemische Prüfung der Milch.

Die qualitative Prüfung der Milch kann folgende Gesichtspunkte im Auge haben und folgende Fragen zu erledigen suchen:

1. Ist eine zur Untersuchung stehende milchähnliche Flüssigkeit wirkliche Milch oder nur irgend eine das Aussehen der Milch darbietende künstlich bereitete Mischung (Emulsion)?
2. Von welcher Thierspecies rührt eine sicher als Milch constatirte Flüssigkeit her?
3. Ist die als von einer bestimmten Thierspecies herrührend bekannte Milch frisch und unverfälscht oder ist dieselbe durch längere Aufbewahrung verdorben oder durch Zusätze verfälscht?

1.

Ist eine zur Untersuchung stehende milchähnliche Flüssigkeit wirkliche Milch oder nur irgend eine das Aussehen der Milch darbietende künstlich bereitete Mischung (Emulsion)?

Die Milch enthält im Normalzustande folgende für dieselbe charakteristischen Substanzen: einen eigenthümlichen Eiweisskörper: das Caseïn, ein eigenthümliches Fettgemenge: die Butter, und ein eigenthümliches Kohlehydrat: den Milchzucker. Zur Entscheidung der in der Ueberschrift gestellten Frage kann man nun versuchen, in der zu untersuchenden Flüssigkeit einen dieser drei

charakteristischen Körper oder alle drei nachzuweisen. Was zunächst das Caseïn betrifft, so setzt man zu seinem Nachweise einer kleinen Portion (2—5 ccm) der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem Reagensrohre allmählich (tropfenweise) unter öfterem Schütteln sehr verdünnte Salz- oder Essigsäure — 2 ccm concentr. Salz- resp. Essigsäure auf 100 ccm Wasser — zu. Tritt bei einer bestimmten Menge von Säure vollständige oder theilweise Gerinnung auf, welche nach Zusatz eines Ueberschusses von Säure, welcher Ueberschuss oft beträchtlich sein muss, sich wieder löst, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die zu untersuchende Flüssigkeit Milch ist. Tritt durch die angegebene Reaction keine Gerinnung ein, so kann es sich um Menschenmilch handeln, bei welcher die Gerinnung durch Säure nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintritt. Diese Bedingungen sind unten, Seite 34, beschrieben. Will man noch weitere Beweise dafür, dass es sich um Milch handelt, so kann man den Niederschlag abfiltriren, denselben durch Auswaschen mit Alkohol und Aether von etwaigem Fette befreien und dann an demselben die Eigenschaften des Caseïnes aufsuchen. Man löst zu diesem Zwecke den Niederschlag in durch Kali- oder Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser auf und die nunmehr gewonnene Lösung zeigt, wenn der Niederschlag Caseïn war, folgendes Verhalten. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entsteht ein Niederschlag, welcher sich in mehr Säure wieder löst. Beim Kochen entsteht weder in alkalischer, noch in saurer Lösung ein Niederschlag, oder derselbe verschwindet doch auf Zusatz von wenigen Tropfen Säure. Lab bewirkt in saurer Lösung Fällung.

Zweitens kann man versuchen, in der Flüssigkeit das charakteristische Fettgemenge der Milch, die Butter, nachzuweisen. Zu diesem Zwecke vermischt man einen Volumtheil der zu untersuchenden Flüssigkeit, nachdem man auf je 5 ccm je 1—2 Tropfen Kali- oder Natronlauge zugefügt hat, mit gleichen Theilen Aether und Alkohol (von 90%) in einem Reagensrohre durch tüchtiges Schütteln und setzt das Rohr dann in warmes Wasser. Ist die milchige Trübung durch Fett bedingt gewesen, so wird die Flüssigkeit durchscheinend und auf der Oberfläche sammelt sich eine Lösung von Fett in Aether, an welcher man, nachdem man sie abgehoben hat, leicht alle Eigen-

schaften der Butter nachweisen kann. — War die milchige Trübung durch andere Stoffe als durch emulsionirtes Fett, z. B. durch Stärkemehl oder derartiges, bedingt, so verschwindet die milchige Beschaffenheit durch Schütteln mit Alkohol und Aether nicht und die Aetherschicht erscheint ungefärbt.

Die Eigenthümlichkeiten des Butterfettes sind folgende: Die Lösung der Butter in Aether ist niemals farblos, sondern immer deutlich gelblich gefärbt, bei manchen Butterartne, z. B. beim menschlichen Colostrum, sogar dunkel orangegelb bis rubinroth. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die Butter bei 19 °C. zu einer teigigen Masse, welche ebenfalls gelblich bis orangegelb gefärbt ist. Der Schmelzpunkt der Butter liegt bei 30 °C.

Zum chemischen Nachweise, dass das vorliegende Fett Butter ist, bedarf man einer grösseren Menge Milch, also etwa 100—150 ccm, welche man in der obigen Weise mit Kalilauge, Aether und Alkohol schüttelt, die Aetherfettlösung abhebt und den Aether verdunstet. Für diesen chemischen Nachweis hat Otto Hehner*) ein sicheres Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass die Butter nur circa 87 % in Wasser unlösliche Fettsäuren enthält, während die übrigen Fette circa 95 % derselben enthalten. Sein Verfahren beschreibt Hehner (l. c.) selbst folgendermafsen:

„Man nimmt aus der gewogenen Buttermasse 3—4 gr mittelst eines Glasstabes heraus und bringt dieselben in eine 5 Zoll im Durchmesser haltende Abdampfschale; der Glasstab mit dem daran klebenden Fette kommt gleichfalls in die Schale. Die Buttermasse wird wieder gewogen und so die angewandte Butterfettmenge genau in Erfahrung gebracht. Man füge nun zu dem Fette 50 ccm Alkohol und ein 1—2 gr wiegendes Stückchen reines Aetzkali. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wobei sich das Butterfett, besonders beim Umrühren, mit Leichtigkeit zu einer klaren, gelben Flüssigkeit löst und sich ein starker Geruch nach Buttersäureäther bemerkbar macht. Man erwärme ungefähr fünf Minuten lang und füge sodann tropfenweise destillirtes Wasser zu.

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 16. Jahrgang (1877), pag. 145. Die Analyse des Butterfettes mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung und Bestimmung von fremden Fetten.

Entsteht hierdurch eine Trübung von ausgeschiedenem unzersetztem Fett, so erhitzt man etwas länger, bis zuletzt weiterer Zusatz von Wasser die Flüssigkeit nicht mehr im Allergeringsten trübt. Die Verseifung ist dann vollendet. Sollte aber, durch unvorsichtigen Wasserzusatz, sich Fett in öligen Tropfen, die sich nicht leicht in dem nun zu verdünnten Alkohol wieder lösen, ausgeschieden haben, so muss man endweder fast zur Trockne dampfen und durch erneuerten Alkoholzusatz lösen, oder besser wird der Versuch mit einer neuen Buttermenge von vorn angefangen. Geschieht die Verdünnung mit Wasser nur einigermafsen vorsichtig, so wird eine solche bleibende Ausscheidung von Fett nicht leicht vorkommen.

Die klare Seifenlösung wird zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann der Rückstand in etwa 100—150 ccm Wasser gelöst. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man zur Zersetzung der Seife verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, bis zur stark sauren Reaction. Hierdurch scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als käsige Masse ab, welche zum grössten Theile rasch zur Oberfläche steigt. Das Erhitzen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt, bis die Fettsäuren zu einem klaren Oele geschmolzen sind, und die saure wässerige Flüssigkeit sich fast völlig geklärt hat.

Mittlerweile hat man im Wasserbade ein 4—5 Zoll im Durchmesser grosses Filter vom dichtesten schwedischen Filtrirpapier getrocknet. Das Filterpapier muss von der besten Qualität und so dicht sein, dass selbst heisses Wasser nur tropfenweise davon durchgelassen wird. Gewöhnliches Filtrirpapier lässt leicht die zu filtrirende Flüssigkeit trübe durchlaufen. Man wäge ein kleines Bechergläschen, ferner eine Filterröhre und drittens Filterröhre plus Filter. So erhält man das Gewicht des Filters plus Bechergläschen.

Das gewogene Filter wird dicht in einem Trichter angelegt, gehörig befeuchtet und halb mit Wasser gefüllt; dann giesst man aus der Schale die wässerige Flüssigkeit und das geschmolzene Fett auf und wäscht die Schale und Glasstab mit ganz kochendem Wasser. Es hat keine Schwierigkeit, alles Fett auf das Filter zu bringen, so dass die Schale nicht mehr im Geringsten fettig erscheint. Zur Beruhigung kann man sie aber mit Aether waschen und die so

erhaltene Flüssigkeit nachher zu den Fettsäuren fügen. Gewöhnlich beträgt jedoch die mit Aether ausgezogene Fettwenge weniger als 1 Milligramm.

Die Fettsäuren werden auf dem Filter mit kochendem Wasser auf das sorgfältigste gewaschen. Man fülle den Trichter nie mehr als bis zu zwei Dritteln voll. Wenn das Filtrat, mit empfindlicher Lackmustinctur geprüft, nicht mehr sauer erscheint (3 gr Fett gebrauchen gewöhnlich $^3/_4$ Liter kochendes Wasser), lässt man alles Wasser abtropfen und taucht den Trichter in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, so dass der Spiegel der Flüssigkeit innen und aussen annähernd derselbe ist. Sobald die Fettsäuren erstarrt sind, wird das Filter aus dem Trichter herausgenommen, in das gewogene Becherglas gestellt und im Wasserbade bis zu constantem Gewichte getrocknet (2—3 Stunden)."

Während das Butterfett nur 86,5—87,5 % unlösliche Fettsäuren, nach einigen Angaben höchstens bis zu 90 % enthält, enthalten die übrigen Thier- und Pflanzenfette circa 95 % unlösliche Fettsäuren.

Auf einem dem von O. Hehner aufgestellten analogen Principe beruht auch die Methode zum Nachweise eines unbekannten Fettes als Butter, welche von E. Reichert*) angegeben wurde. Sie unterscheidet sich von der Hehner'schen Bestimmung dadurch, dass nicht die unlöslichen, sondern die flüchtigen Fettsäuren bestimmt werden. Ihre grosse Einfachheit empfiehlt sie sehr, doch sind die Grundlagen zur Beurtheilung eines Fettes als Butter noch nicht völlig festgestellt. Dass ein Fett, welches beim Titriren mehr als 12,5 Natronlauge verbraucht, wirkliche Butter ist, steht zwar fest, doch scheinen auch Fälle vorzukommen, wo bei wirklicher Butter weniger Natronlauge verbraucht wird. Sein Verfahren beschreibt Reichert selbst (l. c.) folgendermafsen:

„2,5 gr wasserfreies, durch Baumwolle filtrirtes und gereinigtes Fett werden in flüssigem Zustande in einem etwa 150 ccm fassenden Kölbchen — am besten von der von Erlenmeyer angegebenen

*) Vereinfachte Butterprüfung nach Hehner's Princip. Zeitschr. für analyt. Chemie. 18. Jahrgang (1879), Seite 68.

Form — abgewogen, sodann 1 gr festes Kalihydrat und 20 ccm 80procentiger Weingeist hinzugefügt. Diese Mischung wird im Wasserbade unter fleissigem Umschütteln so lange behandelt, bis die erhaltene Seife eine nicht aufschäumende, schmierige Masse bildet. Hierauf werden 50 ccm Wasser in das Kölbchen gegeben und die Seife, nachdem sie sich in Wasser gelöst hat, mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 ccm reiner Schwefelsäure auf 10 ccm Wasser) zerlegt. Man unterwirft nun den Inhalt des Kölbchens der Destillation mit der Vorsicht, dass man, um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, einen schwachen Luftstrom durch letztere leitet. Auch empfiehlt es sich, eine Kugelröhre mit weiter Oeffnung, wie solche bei der Bestimmung des Siedepunktes angewendet wird, mit dem Kölbchen zu verbinden, um ein Uebers pritzen von Schwefelsäure zu verhüten. Das Destillat, welches namentlich bei butterarmen Fetten und bei rascher Destillation stets etwas feste Fettsäuren absetzt, wird unmittelbar durch ein angefeuchtetes Papierfilter in ein 50 ccm Fläschchen filtrirt. Nachdem etwa 10—20 ccm davon übergegangen, giesst man das Destillat wieder in das Kölbchen zurück und setzt hierauf die Destillation fort, bis das Fläschchen genau 50 ccm Destillat enthält. Das Destillat, welches bei mässigem Gange der Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, wird sofort nach Zusatz von 4 Tropfen Lackmustinktur mit $^1/_{10}$Normallauge titrirt. Das Titriren ist beendet, wenn die blaue Farbe des Lackmus auch nach längerer Zeit bestehen bleibt."

Butter gebraucht circa 14,00 ccm Natronlauge; unter 12,5 ist nach Reichert das Fett keine reine Butter mehr.

Der dritte charakteristische Bestandtheil der Milch, der Milchzucker, lässt keine so bestimmten Reactionen zu, wie die beiden vorher behandelten Stoffe. Immerhin kann der Nachweis einer die Fehling'sche Lösung reducirenden Zuckerart in der zu untersuchenden Flüssigkeit im Vereine mit anderen Merkmalen Anhaltspunkte zur Beurtheilung abgeben. Zum Nachweise des Milchzuckers bringt man die Flüssigkeit nach den oben beim Caseïn angegebenen Verfahrungsweisen zur Gerinnung, filtrirt die Gerinnsel ab, versetzt das Filtrat mit Fehling'scher Lösung (Seite 53) und kocht. Bei

Gegenwart von Milchzucker entsteht ein gelblicher bis röthlicher Niederschlag.

Auch die in der Milch enthaltenen Salze können gewisse Anhaltspunkte zur Beurtheilung geben. Eine künstliche Emulsion enthält unter Umständen keine feuerbeständigen Salze. Eine Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten, Einäschern und vorsichtigen Glühen keine oder weniger als 0,1 % Salze zurücklässt, ist keine Milch oder wenigstens keine reine Milch. Ebenso ist ein abnorm hoher, 0,7 % übersteigender Aschengehalt verdächtig und beweisst jedenfalls, dass die Milch keine reine ist.

II.

Zur Entscheidung der zweiten Frage:

Von welcher Thierspecies rührt eine sicher als Milch constatirte Flüssigkeit her?

lässt sich nur das Verhalten des in der Milch vorhandenen specifischen Eiweisskörpers, des Caseïnes verwerthen. Die verschiedenen Thiermilcharten enthalten verschiedene Eiweisskörper resp. verschiedene Modificationen des Caseïnes, wonach es möglich ist, die Milch verschiedener Thiere und des Menschen von einander zu unterscheiden. Kurz nach der Geburt sind diese Unterschiede allerdings noch nicht vorhanden und die an den ersten Tagen nach der Geburt abgesonderte Milch aller Thiere und auch des Menschen hat das gemeinsame Kennzeichen, einen dem Serumalbumine sehr nahestehenden oder mit ihm identischen Eiweisskörper zu besitzen, welcher beim Kochen gerinnt. Diese beim Kochen gerinnende Milch wird als Colostrum bezeichnet. Die Colostrummilch ist ausser an ihrer Gerinnbarkeit durch Kochen noch an folgenden Merkmalen zu erkennen. Dieselbe ist gelblich gefärbt, von schmutzigem Aussehen, oft nicht gleichmässig beschaffen, sondern flockig und absetzend; sie schmeckt fade, nicht süss, sondern laugenhaft, sie reagirt alkalisch. Bei der mikroskopischen Untersuchung finden sich in derselben ausser

den oben erwähnten Milchkügelchen noch zahlreiche, in fettiger Entartung begriffene Zellen, sogenannte Colostrumkörperchen, und die Milchkügelchen sind sehr ungleich gross, d. h. ausser einer grossen Reihe ganz kleiner Kügelchen finden sich enorm grosse Fettkugeln, und ausserdem Haufen von zusammengebackenen Milchkügelchen. Mit verdünnten Säuren gibt das Colostrum unvollständige Fällungen. Beim Kochen gerinnt es zu einer compacten Masse oder wenigstens zu grossen Fetzen, nicht zu zarten Flocken wie etwa die ausgebildete Eselinnen- und Stutenmilch.

Hat man eine ausgebildete, d. h. nicht mehr die Charaktere des Colostrums darbietende Milch vor sich, ohne zu wissen von welcher Thierspecies dieselbe herstammt, so können folgende Proben einigen Anhalt geben.

Erwärmt man die betreffende Milch, und gerinnt dieselbe ohne weitere Zusätze beim Kochen, so kann es sich einmal handeln um frische Eselinnen- oder Stutenmilch in den ersten vier bis fünf Wochen nach der Geburt. Die Gerinnung erfolgt hier in kleinen äusserst zarten Flocken, welche in der milchig getrübt bleibenden Flüssigkeit umherschwimmen. Niemals gerinnt diese Milch zu einer compacten Masse oder zu grossen Fetzen.

Zweitens gerinnt ältere Kuh- und Ziegenmilch, welche der spontanen Gerinnung nahe ist, beim Erwärmen bis zum Kochen. Derartige Milch unterscheidet sich von Eselinnen- oder Stutenmilch dadurch, dass die Gerinnsel anfangs kleine derbe Bröckchen darstellen, welche sich später zu derberen compacteren Massen zusammenballen und eine fast durchsichtige kaum mehr milchähnliche Flüssigkeit zwischen sich lassen (Serum). Ausserdem ist solche ältere Kuh- und Ziegenmilch stark sauer, während die frische Eselinnen- oder Stutenmilch alkalisch, neutral oder wenigstens nur ganz schwach sauer reagirt. Ein sicheres Unterscheidungszeichen zwischen frischer Eselinnen- oder Stutenmilch, welche durch Erwärmen gerinnt, und älterer Kuh- und Ziegenmilch, welche das Gleiche thut, ist aber die spontane Gerinnungsfähigkeit. Wenn man eine Probe solcher alten Kuh- oder Ziegenmilch einige Zeit in Wasser von 30—40° R. in völliger Ruhe digerirt, so gerinnt dieselbe sehr bald zu einer

compacten Masse, während die Eselinnen- und Stutenmilch überhaupt nicht gerinnt, auch nach längerer Digestion, jedenfalls aber nicht zu einer compacten Masse. Lässt man ältere Kuh- und Ziegenmilch einfach mehrere Tage stehen, so gerinnt dieselbe ebenfalls zu einer compacten Masse, während Eselinnen- und Stutenmilch entweder überhaupt nicht gerinnen oder doch nicht zu einer compacten Masse. Bei längerem (Tage- bis Wochen langem) Stehen werden Eselinnen- und Stutenmilch allerdings auch allmählich stark sauer und gerinnen dann bei Digestion oder spontan, aber niemals zu einer compacten Masse, sondern in kleinen Flöckchen, welche zu Boden sinken und ein völlig klares Serum über sich zurücklassen.

Hat man eine Milch, welche beim Kochen nicht gerinnt, so kann man es zu thun haben mit: frischer Kuh- oder Ziegenmilch, mit Schafsmilch, mit Eselinnen- oder Stutenmilch einige Wochen nach der Geburt, mit Menschenmilch.

Setzt man einer kleinen Quantität (2—5 ccm) der zu prüfenden Milchprobe in einem Reagensrohre sehr verdünnte Salzsäure (2 ccm reine concentrirte Salzsäure auf 100 Ccm Wasser) allmählich tropfenweise hinzu, indem man nach dem Zusatze eines jeden Tropfens tüchtig schüttelt, so gerinnen Kuh-, Ziegen- und Schafsmilch nach Zusatz einer gewissen Menge der Säure grossflockig; wenn man hinreichend Säure zufügt, so ist die zwischen den Flocken befindliche Flüssigkeit fast wasserhell; Eselinnen- und Stutenmilch gerinnen ebenfalls nach Zusatz einer gewissen Menge der Säure, aber die Gerinnsel bilden äusserst zarte Flocken und die zwischen denselben befindliche Flüssigkeit wird niemals wasserklar, sondern bleibt immer milchartig, auch beim Zusatz von überschüssiger Säure. Menschenmilch gerinnt durch einfachen Säurezusatz nicht. Eselinnen- und Stutenmilch unterscheidet sich ausserdem noch von Kuh- und Ziegenmilch durch ihren geringen Fettgehalt und die äusserst kleinen Milchkügelchen. Schafsmilch unterscheidet sich von allen anderen Milcharten durch einen enorm hohen Fettgehalt.

Es lässt sich also für die qualitative Unterscheidung der Milch verschiedener Thiere folgendes Schema aufstellen:

Schema über die qualitativen Unterschiede verschiedener Milcharten.

1. Die Milch gerinnt beim Kochen: Colostrum, Eselinnenmilch und Stutenmilch in den ersten Wochen, mehrere Tage alte Kuhmilch, alte Ziegenmilch;
   a) die Milch gerinnt beim Kochen zu einer compacten Masse oder doch in grossen Fetzen: Colostrum;
   b) die Milch gerinnt in Flocken;
      α) zarte Flocken in einer milchig getrübten Flüssigkeit: Die Milch gerinnt beim Digeriren nicht oder doch nicht zu einer compacten Masse. Eselinnenmilch, Stutenmilch in den ersten Wochen nach der Geburt;
      β) kleine derbe Flocken, welche sich zusammenballen in einer klaren gelblichen Flüssigkeit. Beim längeren Stehen und beim Digeriren gerinnt die Milch zu einer compacten Masse: alte Kuhmilch, alte Ziegenmilch.

2. Die Milch gerinnt beim Kochen nicht: Frische Kuhmilch, frische Ziegenmilch, Schafsmilch, Eselinnenmilch und Stutenmilch mehrere Wochen nach der Geburt, Menschenmilch;
   a) auf Zusatz von verdünnter Salzsäure (2 %) gerinnt die Milch: Kuhmilch, Ziegenmilch, Schafsmilch, Eselinnenmilch, Stutenmilch;
      α) zarte Flocken in einer milchig getrübten Flüssigkeit: Eselinnen-, Stutenmilch;
      β) derbe Flocken in einer fast wasserklaren Flüssigkeit: Kuh-, Ziegen-, Schafsmilch;
   b) Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure gerinnt die Milch nicht: Menschenmilch.

III.

Ist die als von einer bestimmten Thierspecies herrührend bekannte Milch frisch und unverfälscht, oder ist dieselbe durch längere Aufbewahrung verdorben oder durch Zusätze verfälscht?

a) Ist die Milch frisch?

Zur Entscheidung dieser Frage können verschiedene Verhältnisse herangezogen werden.

Colostrum ist frisch, wenn es deutlich alkalisch reagirt, geruchlos ist und keine Gerinnungen zeigt.

Menschenmilch ist frisch, wenn sie deutlich alkalisch reagirt und völlig geruchlos ist. Da sich die Butter der menschlichen Milch sehr rasch zersetzt, so nimmt die Milch schon sehr bald einen ranzigen Geruch an. Alt und verdorben ist Menschenmilch, wenn sie sauer reagirt, ranzig riecht und wenn spontane Gerinnungen in derselben sich zeigen. Gerinnungen treten in der menschlichen Milch spontan nie früher als am 3. Tage nach der Entleerung aus der Brustdrüse auf.

Stuten- oder Eselinnenmilch ist frisch, wenn sie alkalisch oder doch nur ganz schwach sauer reagirt und völlig geruchlos ist. Da diese Milcharten ausserordentlich wenig Butter enthalten, so wird der Geruch derselben durch längere Aufbewahrung nicht so leicht ranzig, wie bei Menschenmilch. Spontane Gerinnungen treten bei diesen Milcharten erst nach Tage- oder Wochenlangem Stehen auf. Ist derartige Milch stark sauer oder gar geronnen, so ist dieselbe mehrere Tage bis Wochen alt.

Kuhmilch, Ziegenmilch und Schafsmilch sind frisch, wenn sie schwach sauer reagiren, keinen ranzigen Geruch haben und beim Kochen nicht gerinnen. Gerinnen dieselben beim Kochen, so sind sie durch längere Aufbewahrung verdorben. Durch den quantitativen Nachweis des Säuregehaltes (Seite 59) könnte bei diesen, sowie bei allen übrigen Milcharten auf das Alter geschlossen werden, wenn die Säureentwickelung nicht in Folge der Beeinflussung durch

verschiedene äussere Umstände eine durchaus unregelmässige wäre. Eine Milch, welche im Winter 1—2 Tage aufbewahrt wurde, zeigt vielleicht nur denselben Säuregehalt wie eine Milch, welche im Sommer bei heissem Wetter wenige Stunden alt geworden ist. Immerhin kann mit Berücksichtigung dieser äusseren Umstände Jeder sich selbst eine Ansicht darüber bilden, ja sogar in seinem Wirkungskreise bestimmte Zahlen ermitteln, welche ihn bei der Beurtheilung des Alters einer Milch leiten können. Ist eine derartige Milch, wenn sie zur Untersuchung kommt, schon geronnen, so ist sie jedenfalls auch im Sommer mehr als 24 Stunden alt.

b) Ist die Milch durch Zusätze verfälscht?

Die Zusätze, welche der Milch in betrügerischer Absicht gemacht werden, sind einmal solche Mittel, welche die Säuerung und Gerinnung bei längerer Aufbewahrung verhindern sollen, und dann Verdünnungsmittel d. h. Wasser.

Conservirende Zusätze.

Kohlensaures Natron.

Am häufigsten werden als conservirende Zusätze verwandt: doppelt-kohlensaures oder einfach-kohlensaures Natron. Zum Nachweise dieser Zusätze, wenn sie mindestens 0,1 %, also 1 gr pro Liter betragen, dient folgendes durchaus zuverlässige Verfahren, welches A. Hilger*) nach einer brieflichen Mittheilung von E. Schmidt folgendermafsen mittheilt: „10 ccm der zu prüfenden Milch werden mit 10 ccm Alkohol und mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) gemischt. Reine Milch nimmt hierdurch nur eine bräunlich gelbe Farbe an, während $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 enthaltende Milch mehr oder weniger rosaroth gefärbt erscheint. Ein Zusatz von 0,1 % $NaHCO_3$ lässt sich durch diese Reaction namentlich dann noch mit grosser Schärfe erkennen, wenn gleichzeitig die nämliche Probe zum Vergleiche mit normaler Milch ausgeführt wird. Phenolphtaleïnlösung ist zu diesen Zwecken nicht verwendbar". Die

*) Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen. Berlin, Springer, 1885, Seite 56.

Methode wird von Hilger entschieden empfohlen und lässt bei frischem Zusatze nach den Ermittelungen des Verfassers sogar noch 0,05 % deutlich erkennen.

Benzoësäure, Borax und Borsäure.

werden in neuerer Zeit ebenfalls vielfach als Conservirungsmittel gebraucht. Zum Nachweise derselben dient ein von Meissl*) angegebenes Verfahren. Dasselbe wird von dem Autor folgendermafsen beschrieben:

„Benzoësäure."

„Die Benzoësäure anbelangend, gelingt der Nachweis kleiner Mengen derselben am leichtesten und sichersten auf folgende Weise: 250—500 ccm Milch werden mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht und auf etwa $^1/_4$ eingedampft, hierauf mit Gypspulver zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Von condensirter Milch versetzt man 100—150 gr direkt mit Gyps und einigen Tropfen Barytwasser. Der Gyps, der nur den Zweck hat, ein rascheres Trocknen zu bewerkstelligen, kann auch durch Bimssteinpulver oder Sand ersetzt werden. Die trockene Masse wird dann fein gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit (etwa dem doppelten Volum der Masse) 50 procentigem Alkohol, der die Benzoësäure noch leicht löst, hingegen vom Fett nichts mehr oder doch nur sehr geringe Spuren aufnimmt, kalt ausgeschüttelt. Die sauer reagirenden alkoholischen Flüssigkeiten, welche ausser der Benzoësäure noch Milchzucker und anorganische Salze enthalten, werden vereinigt, mit Barytwasser neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und endlich mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt dann beim Verdunsten die Benzoësäure in nahezu völlig reinem Zustande, höchstens mit Spuren von Fett oder Aschenbestandtheilen verunreinigt.

Zur quantitativen Bestimmung trocknet man bei 60° oder im Exsiccator, wägt, vertreibt die Benzoësäure durch Sublimation und wägt den Rückstand zurück. Die Sublimation nimmt man am besten

*) Zeitschr. für analyt. Chemie, 1882, Seite 531.

auf dem Wasserbade vor und zwar derart, dass man das Schälchen mit einem anderen gleichgrossen, darüber gestürzten Glasschälchen oder Uhrglase bedeckt. Sobald die Benzoësäure zu sublimiren beginnt, erscheint der ganze, durch die Schälchen abgegrenzte Luftraum mit feinen Flimmern von Benzoësäure erfüllt. Diese Erscheinung tritt schon bei Gegenwart sehr kleiner Mengen ein und ist sehr charakteristisch. Sobald sich der grösste Theil der Benzoësäure am oberen Schälchen abgesetzt kat, entfernt man dieses und benutzt den Inhalt zu qualitativen Reaktionen. Das untere erhitzt man unbedeckt noch einige Zeit, bis alle Benzoësäure verflüchtigt ist. Noch sei bemerkt, dass die qualitative Reaktion mit neutralem Eisenchlorid am schönsten gelingt, wenn man die in Wasser gelöste Benzoësäure zuvor mit einem Tropfen essigsauren Natron versetzt."

„Borsäure."

„Zur Borsäure übergehend, muss vorausgeschickt werden, dass sich dieselbe, sofern sie nicht in solchen Quantitäten vorhanden ist, dass aus der Vermehrung des Aschengehaltes auf ihre Menge geschlossen werden kann, der quantitativen Bestimmung entzieht. Dafür gelingt aber der qualitative Nachweis mit ausserordentlicher Schärfe und lassen sich noch ganz geringe Spuren mit Sicherheit auffinden.

100 ccm Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Kalk ist den Alkalien weitaus vorzuziehen, weil die Veraschung wesentlich leichter vor sich geht. Die Asche löst man in möglichst wenig concentrirter Salzsäure, filtrirt von der Kohle ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein.*) Ein erheblicher Borsäureverlust ist hierbei nicht zu befürchten. Hierauf befeuchtet man mit wenig stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinktur**) und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der trockene Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth. Diese Reaktion ist ausserordentlich empfindlich, 1 mgr bis 0,5 mgr Bor-

*) Die überschüssige, concentrirte Salzsäure muss vollständig verjagt werden.

**) Bereitet nach Fresenius, qual. Analyse, 14. Aufl., pag. 90.

säure in der Asche oder 0,001 bis 0,002 % in der Milch lassen sich auf solche Weise mit grösster Sicherheit nachweisen. Täuschungen sind hierbei nicht leicht möglich.

Concentrirte Salzsäure gibt mit Curcumatinktur zwar auch eine kirschrothe Färbung, die aber einerseits auf Wasserzusatz sofort verschwindet, andererseits beim Eintrocknen in braun übergeht; während die Borsäurefärbung erst beim Trocknen hervortritt und nachher nur durch viel oder kochendes Wasser aufgehoben wird. Die rothe Färbung haftet sehr hartnäckig an den Gefässen, ist aber durch Alkohol leicht zu entfernen. Selbstverständlich kann die mit Curcuma geprüfte Asche noch zur Flammenreaktion benützt werden."

Salicylsäure.

Die Salicylsäure, welche ebenfalls als Conservirungsmittel vorkommen kann, jedoch wegen ihres hohen Preises wohl sehr selten Verwendung findet, wird auf folgende Weise nachgewiesen:

Nach Remont*) werden 20 ccm Milch mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure angesäuert, mit 20 ccm Aether bis zu theilweiser Emulsionsbildung geschüttelt, von der ätherischen Lösung 10 ccm in einem Reagensglase verdunstet, der Rückstand mit 10 ccm eines 40 % Weingeistes behandelt, 5 ccm des Filtrates mit 2—3 Tropfen Eisenchlorid versetzt. Durch Vergleichung der Farbenintensität der Violettfärbung mit der einer Flüssigkeit von bekanntem Salicylsäuregehalte kann man die Menge des Salicylsäurezusatzes annähernd bestimmen.

Nach Ch. Girard**) wird in dem Pariser Stadtlaboratorium zum Nachweise der Salicylsäure folgendes Verfahren verwendet: 100 ccm Milch und 100 ccm Wasser von 60 °C. werden mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit 50 ccm Aether ausgeschüttelt, welcher die Salicylsäure aufnimmt. Den abgehobenen Aether filtrirt man durch ein trockenes Filter und lässt ihn an der Luft verdunsten, wobei sich die Salicylsäure in weissen Krystallen

*) Pharmac. Centralhalle 1883, Seite 78. Referat nach Journ. de Pharm. et de Chim.

**) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1883, Seite 277,

ausscheidet. In der alkoholischen Lösung erkennt man dieselbe durch die violette Färbung, welche ein Tropfen einer 1 %igen Eisenchloridlösung hervorruft.

Verfälschungen.

Stärkemehl.

In betrügerischer Absicht kann einer Milch, nachdem dieselbe vorher entrahmt wurde, Stärkemehl zugesetzt worden sein, um ihr die ursprüngliche weisse Farbe wiederzugeben. Abgesehen von dem mikroskopischen Nachweise der Stärkekörner kann man den Stärkezusatz in der ganzen Milch oder am besten in dem Filtrate von der durch Kochen unter Essigsäurezusatz coagulirten Milch durch Jodlösung erkennen. In der ganzen Milch gebraucht man auf 10 ccm Milch etwa 12—13 ccm einer Hundertstelnormaljodlösung, in dem Filtrate genügen wenige Tropfen, um die blaue Farbe hervorzubringen.

Wasser.

Die häufigste Verfälschung der Milch geschieht durch Wasserzusatz. Wenn dieser Zusatz bei reinem Wasser auch an und für sich keine gesundheitsschädigende Wirkungen hat, so bewirkt er doch eine Verschlechterung des Nahrungsmittels, welche, da er von Laien nicht so leicht erkannt werden kann, bei solchen Personen, welche nur von Milch leben, also bei Kindern und Kranken, die verhängnissvollsten Folgen haben kann. Ist das Wasser noch nebenher schlecht, d. h. an und für sich ungesund oder enthält es Krankheitskeime, so kann der Wasserzusatz zur Milch zu einer der grössten Calamitäten für viele Menschen werden. Es wäre daher von der grössten Wichtigkeit, jeden, auch noch so geringen Wasserzusatz zur Milch sicher und scharf nachweisen zu können. Die Idee von Fuchs*), das Milchserum auf Salpetersäure zu prüfen, da in der normalen Milch diese niemals vorkomme, dagegen in den wenigsten Wassern fehle, hat Soxhlet zur Ausarbeitung folgenden Verfahrens angeregt:

„Milch wird mit einer absolut salpetersäurefreien Lösung von Chlorcalcium coagulirt. Man prüft nun das Filtrat oder das Destil-

*) Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1880, Seite 253.

lat desselben in der Weise, dass man auf eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure vorsichtig das Serum, resp. Destillat aufschichtet.“ An der Berührungstelle des Filtrates mit der Schwefelsäure entsteht bei Gegenwart von Salpetersäure eine dunkelblaue Zone.

Die Methode ist so empfindlich, dass nach Hilger*) schon das Ausspülen der Milchgefässe mit einem stark salpeterhaltigen Wasser genügt, die Reaction auf Salpetersäure, resp. salpetrige Säure zu erzeugen und so die Verschlechterung der Milch als Nahrungsmittel darzuthun. Andererseits kann allerdings von einem sehr salpetersäurearmen Wasser eine ziemlich grosse Menge zugesetzt werden, ohne dass die Reaction eintritt. Zusatz von destillirtem Wasser würde sich durch das Verfahren überhaupt nicht nachweisen lassen. Es bleibt also immer noch eine Methode, mittelst der man die bestimmte Menge des zugesetzten Wassers nachweisen könnte und welche allein berechtigte, nicht von einer unabsichtlichen Verschlechterung, sondern von einer wirklichen Verfälschung durch Verdünnung zu sprechen, ein frommer Wunsch. Die einzige Möglichkeit, einen bestimmten Wasserzusatz zur Kuhmilch z. B., welche hier ja fast allein in Betracht kommt, nachzuweisen, wäre die, dass für diese Milchart ganz bestimmte Zahlen für die in derselben enthaltenen normalen Stoffe festgestellt werden könnten. Ein Heruntergehen unter diese Zahlen in einer zur Analyse kommenden Milch würde dann einen Wasserzusatz bestimmt anzeigen. Man hat auch versucht, allgemein gültige Zahlen für die Kuhmilch mit bestimmten Grenzwerthen nach unten festzustellen, jedoch stimmen alle einsichtigen Chemiker darin überein, dass dies nicht nur vorläufig, sondern auch für alle Zukunft unmöglich ist. Die Kuhmilch verschiedener Ställe, besonders aber die Kuhmilch verschiedener Gegenden und Länder, ist so überaus verschieden, dass allgemeine Zahlen sich absolut nicht aufstellen lassen. Es bleibt also nur der Ausweg übrig, dass jeder Chemiker in seinem Kreise sich nach den im quantitativen Theile dargestellten exacten Bestimmungsmethoden eine grössere Reihe von Analysen von sicher unverfälschter Kuhmilch (sogenannte Stallproben) an-

*) Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln etc. Berlin. Springer. 1885. Seite 9

fertigt und diese dann seiner Beurtheilung zu Grunde legt. Am meisten Gewicht muss hierbei auf den Gehalt der Kuhmilch an Eiweiss, an Zucker und Salzen gelegt werden. Das Fett und das specifische Gewicht — die Schwankungen des letzteren sind fast allein von dem Fettgehalte abhängig —, welche beiden Factoren bei der Marktcontrolle der Milch eine so hervorragende Rolle spielen, sind für eine exacte Bestimmung auf Wasserzusatz gar nicht zu gebrauchen, da diese beiden Factoren gerade die allergrössten Schwankungen zeigen.

II. Abschnitt.

Quantitative chemische Analyse der Milch.

I.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes in der Milch ist mit ganz besonderen Schwierigkeiten verbunden. Die grösste Schwierigkeit entsteht durch die Undurchsichtigkeit der Milch, wodurch das Ablesen der Temperatur sehr unsicher wird. Da die Schwankungen des specifischen Gewichtes fast völlig von dem Fettgehalte der Milch beherrscht werden, so hat das specifische Gewicht, welches bei der Marktcontrolle eine so grosse Rolle spielt, für den Chemiker, welcher im Stande ist, den Fettgehalt exact zu bestimmen und ausserdem durch die weitere chemische Analyse viel sicherere Anhaltspunkte zur Beurtheilung einer Milch zu gewinnen, weniger Gewicht. Für wissenschaftliche Untersuchungen über Milch ist es jedoch nothwendig, das specifische Gewicht auf's Genaueste festzustellen. Dies geschieht entweder mit dem Aräometer, mit der Mohr-Westphal'schen Wage oder mit dem Piknometer.

Alle diese Bestimmungen müssen genau bei der Temperatur vorgenommen werden, auf welche diese Instrumente geaicht sind, da eine Correction immer unsichere Resultate ergiebt und daher bei wissenschaftlichen Untersuchungen unterlassen werden sollte. Am besten bringt man die ganze Milchmenge und alle Gefässe und Instrumente auf die gewünschte Temperatur und führt dann die Bestimmung und Ablesung möglichst schnell aus.

Diese Schnelligkeit in der Ablesung ist einmal nöthig wegen eines möglichen Sinkens oder Steigens der Temperatur, dann aber

auch wegen der zweiten grossen Schwierigkeit, welche sich der Bestimmung des specifischen Gewichtes bei Milch entgegenstellt, wegen des Aufrahmens der Milch nämlich, d. h. wegen des Umstandes, dass der Rahm beständig nach oben steigt und dadurch die oberen Schichten der Milch beständig specifisch leichter werden, als die unteren. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes muss daher bei allen Methoden nicht nur möglichst rasch vor sich gehen, sondern der Ablesung muss auch unmittelbar eine völlige Durchmischung der Milchprobe vorausgehen.

Als Aräometer sind nur solche Instrumente zu verwenden, welche hinreichend grosse Eintheilung haben, um auch noch die vierte Decimale des specifischen Gewichtes (Wasser = 1,0000) genau ablesen zu können. Zu diesem Zwecke müssen die Abtheilungen für die zweite Decimale (1,02—1,03) mindestens 20—25 mm von einander entfernt sein. Die Scala hat die Zahlen von 1,025—1,040 zu umfassen. Ausserdem müssen die Aräometer wegen der eigenthümlichen Consistenz der Milch möglichst schlank gebaut sein.

Die Mohr-Westphal'sche Wage, wenn sie zur Milchuntersuchung tauglich sein soll, muss sehr fein gearbeitet sein und einen möglichst dünnen Senkkörper besitzen, damit derselbe in der Milch, welche seinen Bewegungen durch ihre eigenthümliche Consistenz einen grossen Widerstand entgegensetzt, nicht zu rasch und am unrechten Orte zur Ruhe kommt.

Auch beim Gebrauche des Piknometers macht das Aufrahmen der Milch eigenthümliche Schwierigkeiten. Hat das Piknometer mit der Milch einige Zeit gestanden und soll aus demselben dann etwas entleert werden, so darf dies nur geschehen, nachdem vorher der ganze Inhalt wieder gut gemischt war. Die Gestalt des Piknometerfläschchens ist am besten eine konische. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man, wie schon erwähnt, ein grösseres Quantum Milch und das Piknometerfläschchen (letzteres durch Eintauchen in Wasser) auf die gewünschte Temperatur, füllt und wägt mit möglichster Schnelligkeit.

II.

Die Bestimmung der Trockensubstanz.

Die Trockensubstanz der Milch, d. h. der Gesammtrückstand, welcher beim längeren Trocknen eines bestimmten Quantums Milch bei 100° C. zurückbleibt, wird auf folgende Weise bestimmt.

Ein Wägegläschen oder zwei aufeinanderpassende Uhrgläser mit Klemme werden mit einer kleinen Platinschale oder mit einem Platinschiffchen, welches in dieselben vollständig leicht und bequem hineinpasst (beim Wägegläschen in horizontaler Lage desselben) auf's Genaueste tarirt. Dann werden in das Platingefäss von der gut durchgeschüttelten Milch etwa 3—4 gr rasch ausgegossen, das Platingefäss unmittelbar in das Wägegläschen oder zwischen die Uhrgläser gebracht und möglichst rasch gewogen. Auf diese Weise wird das Gewicht der in dem Platinschälchen enthaltenen Milch unmittelbar und auf's Genaueste und ohne jede Beeinträchtigung durch Verdunstung bestimmt. Nach Feststellung des Gewichtes wird das Platingefäss in den Wassertrockenschrank gebracht und gegen etwa von oben einfallende Partikelchen durch eine Ueberdeckung sorgfältig geschützt; diese Bedeckung darf das Gefäss nicht abschliessen, sondern muss die Verdunstung gestatten. In dem Wassertrockenschranke bleibt das Platingefäss mit der Milch 15—18 Stunden bei 100° C. und wird dann, nachdem es im Exsiccator verkühlt hat, mit Wägegläschen resp. Uhrgläsern nochmals gewogen. Die Differenz zwischen der Tara, d. h. Wägegläschen resp. Uhrgläser + Klemme und Platingefäss, und dem nach dem Trocknen gefundenen Gewichte giebt die Menge der in dem verwandten Milchquantum enthaltenen Trockensubstanz an.*)

*) Siehe analytische Belege No. 1.

III.

Die quantitative Bestimmung der Eiweisskörper der Milch.

a) Bestimmung sämmtlicher Eiweisskörper en bloc.

Die sämmtlichen Eiweisskörper der Milch lassen sich, wie dies zuerst von H. Ritthausen*) angegeben wurde, durch schwefelsaures Kupferoxyd und Kali- oder Natronlauge so vollständig ausfällen, dass keine Spur derselben mehr im Filtrate zurückbleibt. Diese Fällung ist jedoch nur bei ausgebildeter Milch anwendbar, nicht aber bei dem Colostrum, welches noch Serumalbumin oder wenigstens einen diesem sehr nahestehenden Eiweisskörper enthält, da dieser letztere durch Kupfersulfat und Lauge nicht vollständig zur Fällung gebracht werden kann. Für das Colostrum und andere etwa vorkommende Milcharten, welche ausser dem eigentlichen Milcheiweisse**) noch andere Eiweisskörper enthalten, muss daher die später zu beschreibende fractionirte Fällung der Eiweisskörper angewandt werden. Die Kuhmilch und Menschenmilch***)

*) Journal für pract. Chemie. Neue Folge **15**, 329.

**) Der Verfasser hat in einem im Jahre 1885 erschienenen Aufsatze: Ueber die Eiweisskörper der Milch etc. (Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalt zu Wiesbaden. Herausgegeben vom Director Dr. Schmitt. Pag. 150) nachgewiesen, dass die bei der Fällung der Milch durch Säuren entstehenden verschiedenen Niederschläge, welche man als Caseïn, Albumin etc. bezeichnete, nur Modificationen eines und desselben Eiweisskörpers: des Milcheiweisses oder Caseïnes sind, welche in Folge der Einwirkung der Reagentien entstehen. Dass die ausgebildete Milch weder Serumalbumin noch auch Pepton enthält, wird gerade durch den vollständigen Effect der Kupfersulfat-Laugefällung bewiesen. Wenn man nämlich der Milch Serumalbumin oder Pepton zusetzt, so erscheinen diese beiden Eiweisskörper regelmässig nach der Kupfersulfat-Laugefällung im Filtrate zum grössten Theile wieder und es gelingt auf keine Weise, das Filtrat eiweissfrei zu machen, während doch die unvermischte Milch durch die Kupfersulfat-Laugefällung jedesmal ein völlig eiweissfreies Filtrat liefert, also weder Serumalbumin noch Pepton enthalten kann.

***) Ausser diesen beiden Milcharten sind noch ausgebildete Ziegenmilch, Eselinnenmilch, Stutenmilch und Schafsmilch für die Ausfällung der Eiweisskörper mittelst Kupfersulfat-Natronlauge geeignet.

sind dann als ausgebildet zu betrachten und der vollständigen Fällung durch Kupfersulfat und Kalilauge zugänglich, wenn sie beim Erhitzen bis zum Kochen keine Gerinnung mehr zeigen, was gewöhnlich 3—4 Tage nach der Entbindung der Fall zu sein pflegt.

Für die Ausführung der Fällung sind folgende zwei Lösungen erforderlich:

No. 1. Kupfersulfatlösung. Es ist dies dieselbe Lösung, welche zur Bereitung der Fehling'schen Flüssigkeit vorräthig gehalten wird und welche 103,92 gr Kupfersulfat im Liter enthält. Ihre Bereitung wird bei der Zuckerbestimmung (Seite 53) beschrieben werden.

No. 2. Natronlauge von 1,0180 spec. Gew. Sie wird bereitet, indem 10 ccm der zur Herstellung der Fehling'schen Flüssigkeit vorräthigen Natronlauge mit 90 ccm destillirten Wassers vermischt werden. Die Darstellung der für die Fehling'sche Flüssigkeit vorräthigen Natronlauge wird ebenfalls bei der Zuckerbestimmung (Seite 53) beschrieben werden. Will man die hier zu verwendende Lösung direkt bereiten, so löst man zunächst 15 gr caustisches Natron in 1 Liter Wasser und fügt so lange Natron causticum zu, bis das specifische Gewicht 1,0180 erreicht ist.*)

Ausführung der Fällung.

10 gr der gut durchgeschüttelten Milch werden in einem Becherglase**) genau, aber möglichst rasch abgewogen und mit 100 ccm

*) Es kann auch die in den Laboratorien vorräthige $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge verwandt werden, doch gelten für diese nicht die im Texte angeführten Zahlen.

**) Zum genauen und möglichst schnellen Abwägen von 10 gr Milch hat sich mir folgendes Verfahren bewährt: Ein enges, etwa 12—13 mm weites und circa 12—15 cm langes Reagensröhrchen wird mittelst einer Fadenschlinge auf der Wageschale einer freien, aber möglichst genauen Wage aufrecht befestigt und dann mittelst Aufsetzen eines Uhrglases mit Seesand auf die andere Seite der Wage auf's Genaueste tarirt. Nachdem ein Gewicht von 10 gr auf die andere Seite aufgesetzt ist, wird die gut durchgeschüttelte Milch in das Reagensröhrchen eingegossen, bis die Wageschale zu sinken beginnt. Ist Uebergewicht von Milch vorhanden, so wird mit einem Glasstabe rasch ein Tropfen Milch aus dem Röhrchen entfernt u. s. w., bis völliges Gleichgewicht hergestellt ist. Auf diese Weise gelingt es leicht, in Zeit von 1—2 Minuten 10 gr Milch auf's

destillirten Wassers gemischt. Dann setzt man aus einer Bürette oder einer genau graduirten Pipette 5 ccm der unvermischten Kupfersulfatlösung (No. 1) zu und rührt um. Hierauf fügt man zunächst mittelst Bürette 7 ccm der verdünnten Natronlauge (No. 2) zu und rührt von neuem tüchtig um. Es entsteht jetzt ein bläulicher Niederschlag, welcher sich rasch absetzt und eine völlig klare Flüssigkeit zurücklässt. Ist dieser Niederschlag grossflockig und dunkelblau, so prüft man mittelst empfindlichen Lackmuspapieres die Reaction der klaren Flüssigkeit. Ist dieselbe alkalisch, so wurde zuviel Natronlauge zugesetzt (was bei genau 7 ccm der erwähnten Natronlauge jedoch wohl niemals passirt) und es muss die überschüssige Natronlauge wieder durch sehr verdünnte Salzsäure (1 ccm concentrirte Salzsäure auf 100 ccm destillirtes Wasser) bis zur neutralen Reaction der Flüssigkeit neutralisirt werden. Ist die Reaction der über dem grossflockigen, dunkelblauen Niederschlage stehenden Flüssigkeit jedoch noch entschieden sauer, so wird so lange tropfenweise Natronlauge zugefügt, bis der Niederschlag ganz hellblau und kleinflockig und die überstehende Flüssigkeit beinahe oder völlig neutral geworden ist. Um sich zu überzeugen, dass alle Eiweisskörper und alles Kupfer vollkommen aus dem Filtrate verschwunden sind, dient folgendes Verfahren. Man lässt den Niederschlag einige Minuten absitzen und hebt dann von der überstehenden ganz farblosen Flüssigkeit etwas mittelst Heber oder Pipette ab und setzt dem abgehobenen Theile dieser Flüssigkeit von derselben verdünnten Natronlauge (No. 2) einige Tropfen zu. Tritt auch bei Zusatz von mehreren Tropfen der Natronlauge keine Blaufärbung und keine Trübung in der Flüssigkeit auf, so sind Kupfer und Eiweisskörper völlig ausgefällt, und man kann jetzt den Niederschlag abfiltriren. Tritt aber in dem abgehobenen Theile der Flüssigkeit durch Zusatz von Natronlauge noch Blaufärbung oder Trübung auf, so fügt man diesen abgehobenen Theil dem Ganzen wieder zu, setzt noch etwas Natronlauge tropfen-

---

Genaueste abzuwägen, da die Verdunstung in dem engen Röhrchen sehr gering ist. Die Milch wird dann in das Becherglas gegossen und mittelst der 100 ccm Wasser werden auf's Sorgfältigste aus dem Röhrchen alle Milchreste ausgespült. Wer viele Milchanalysen machen will, hält sich am besten Reagensröhrchen vorräthig, welche eine Marke tragen, bis wohin 10 gr Milch etwa reichen.

weise bei, rührt um und lässt von neuem absitzen, um dann die Probe mit der Natronlauge nochmals vorzunehmen. Dies wird so lange wiederholt, bis der abgehobene Theil der klaren Flüssigkeit keine Blaufärbung, jedenfalls aber keine Trübung mehr mit Natronlauge giebt. Einen ganz geringen bläulichen Schimmer darf die abgehobene Flüssigkeit allerdings zeigen, da ein solcher bläulicher Schimmer durch unwägbare Mengen Kupfer erzeugt wird. Jede stärkere Blaufärbung ist jedoch ein Zeichen, dass noch zuviel ungefälltes Kupfer und dementsprechend ungefällte Eiweisskörper in der Flüssigkeit enthalten sind. Es kann, wie schon erwähnt, auch vorkommen, dass entweder von Anfang an der ganzen Mischung oder dem abgehobenen Theile derselben zu viel Natronlauge zugesetzt wurde. Der abgehobene Theil der Flüssigkeit erscheint dann sofort etwas bläulich oder wird bei Zusatz von Natronlauge blau mit einem Stiche in's Violette; durch weiter zugesetzte Natronlauge wird er dann immer blauer ohne sich jedoch zu trüben. Dieser Ueberschuss von Natronlauge, welcher sich wie oben erwähnt schon durch die alkalische Reaction kund giebt, muss streng vermieden werden, da sich durch denselben Kupfer und Eiweisskörper lösen, und muss in diesem Falle wie erwähnt durch tropfenweisen Zusatz sehr verdünnter Salzsäure die überschüssige Natronlauge neutralisirt werden. Der Zustand der Neutralisirung ist nahezu erreicht, wenn die vorher violett-blaue Flüssigkeit hellblau wird und sich zu trüben beginnt. Sobald die Trübung ihre grösste Intensität erreicht hat, hört man mit dem Salzsäurezusatze auf und fügt den abgehobenen Theil der Flüssigkeit dem Ganzen wieder zu. War der ganzen Mischung zu viel Natronlauge zugefügt, was sich durch sofort vorhandenen violettbläulichen Schimmer des abgehobenen Theiles der klar gewordenen Flüssigkeit zeigt, so muss noch ein geringes Quantum Salzsäure dem Ganzen zugefügt werden. Nach dem Absitzen des Niederschlages kann man dann die begonnene Prüfung mit Natronlauge fortsetzen. Durch diese Prüfung mit Natronlauge und eventuelles Neutralisiren mit sehr verdünnter Salzsäure gelingt es leicht festzustellen, ob in dem Filtrate von der Mischung der Milch mit der Kupfersulfat-Laugenlösung noch irgend welche Spuren von Kupfer oder Eiweiss enthalten sind. Ist die Ausfällung des Kupfers und

mit demselben der Eiweisskörper völlig gelungen, so darf das Filtrat wie gesagt auf Zusatz von Natronlauge keine Trübung und keine deutliche Blaufärbung mehr zeigen, sondern es darf auf Zusatz von ziemlich viel Natronlauge entweder gar keine Färbung oder doch wenigstens nur eine ganz geringe Blaufärbung, ein kaum merklicher schwach bläulicher Schimmer entstehen. Die letzte abgehobene Probe, welche die völlige Ausfällung alles Kupfers und aller Eiweisskörper beweist, wird nun dem Ganzen nicht wieder zugefügt, sondern separat aufbewahrt und erst nach Vollendung der ganzen Filtration und des Auswaschens des Niederschlages dem Filtrate zugefügt, da sie einen Ueberschuss von Natronlauge enthält und dadurch leicht in dem Ganzen ein Ueberschuss von Natronlauge entstehen und wiederum Kupfer und Eiweiss in Lösung geben könnte. Das Filtrat wenn es richtig behandelt ist, zeigt wie erwähnt in dem Momente, wo alle Eiweisskörper und alles Kupfer ausgefällt sind, eine ganz schwach saure oder häufiger noch eine neutrale Reaction.

Nachdem auf die soeben beschriebene Weise festgestellt ist, dass in dem Niederschlage sämmtliches Kupfer und sämmtliche Eiweisskörper enthalten sind, wird der Niederschlag abfiltrirt und zwar auf ein gewogenes Falten-Filter.*) Zur Aufnahme des gesammten Niederschlages aus 10 gr Milch reicht trotz des voluminösen Aussehens der Fällung ein Filter von 9 cm Durchmesser völlig aus, doch kann man auch ein grösseres Filter verwenden, vorausgesetzt dass dasselbe weder zum Wägen noch für den Soxhlet'schen Aether-Extractionsapparat zu gross ist; ein grösseres Filter wird die Filtration schneller erledigen lassen, ist aber sonst weniger handlich. Am besten verwendet man ausgewaschene Filter, deren Aschengehalt bekannt ist, faltet dieselben vorher und trocknet sie mehrere Stunden bei 100° C. Ist sämmtlicher Niederschlag auf das Filter gegossen, so wird das Becherglas mittelst eines zurückgegossenen Theiles des Filtrates unter Zuhülfenahme des Gummiwischers mehrmals tüchtig nachgespült, um auch die letzten Reste des Niederschlages auf das Filter zu bringen. Nachdem der Niederschlag nun

*) Faltenfilter sind für das rasche Filtriren geeigneter und für die Aetherextraction handlicher.

völlig abgetropft hat, wird er mit circa 80—100 ccm heissen Wassers ausgewaschen. Nunmehr wird das Filter in dem Trichter 8—10 Stunden lang bei 100° C. getrocknet. Nachdem das Filter mit dem völlig getrockneten, d. h. zu kleinen dunkelgrünlichen Schuppen zusammengeschmolzenen Niederschlage gewogen wurde, wird dasselbe eine Stunde lang in dem Szombathi-Soxhlet'schen Aetherextractionsapparate (Siehe Seite 39) dem siedenden Aether ausgesetzt und nach kurzem Trocknen wiederum gewogen. Die Differenz zwischen dem zweiten und dritten Gewichte des Filters giebt nunmehr den Buttergehalt von 10 gr Milch, die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gewichte den Gehalt an Kupfer + Eiweiss. Da das Kupfer in dem Niederschlage als Kupferoxydhydrat enthalten ist und dieses Kupferoxydhydrat beim Trocknen bei 100° C. kein Hydratwasser verliert*), so ergiebt die Differenz zwischen dem Gesammtgewichte von Kupferoxydhydrat + Eiweiss und dem Gewichte des Kupferoxydhydrates das Gewicht des Eiweisses von 10 gr Milch. Die in 5 ccm der verwendeten Kupfersulfatlösung enthaltenen 0,5196 gr Kupfersulfat ergeben aber ein Gewicht von 0,2026 gr Kupferoxydhydrat. Wenn man daher die Differenz des ersten und zweiten Filtergewichtes um 0,2026 gr vermindert, so erhält man direct den Eiweissgehalt von 10 gr Milch. Diese Zahl für das Eiweiss enthält jedoch noch die in dem Niederschlage enthaltenen Theile der Salze der Milch, welche sich niemals ganz auswaschen lassen, da sie zum Theile in sehr innigen Beziehungen resp. Verbindungen mit dem Eiweisse stehen. Für die menschliche Milch kann allerdings der Antheil der Salze an dem Eiweiss-Niederschlage vernachlässigt werden, da bei dem geringen Eiweiss- und Salzgehalte dieser Milch die Vermehrung des Niederschlages durch Beimischung von Salzen eine minimale ist. Bei der Kuhmilch ist für die gewöhnliche Analyse zum Zwecke der Marktcontrolle die Eiweissbestimmung ebenfalls jetzt schon genügend genau, wenn auch in Folge der Beimengung der Salze die Zahl für das Eiweiss um ein oder einige Hundertstel Prozent grösser gefunden wurde, als der Wirklichkeit entspricht. Sollen dagegen Milchanalysen zu wissenschaftlichen

*) Siehe analyt. Belege No. 2.

Zwecken gemacht werden, so muss der Antheil der Salze in dem Kupferoxydhydrat-Eiweissniederschlage direct bestimmt werden. Dies geschieht auf folgende Weise: Das mit Aether extrahirte und nach einiger Zeit des Trocknens auf's Genaueste gewogene Filter mit dem Kupferoxydhydrat-Eiweissniederschlage wird in einem kleinen vorher geglühten und gewogenen Rose'schen Tiegel aufs Vollständigste verascht, dann wird mit Schwefel im Wasserstoffstrome das Kupfer zu Schwefelkupfer umgesetzt und der Tiegel nochmals gewogen. Da 5 ccm Kupfersulfatlösung 0.5196 gr Kupfersulfat mit 0.1319 gr Kupfer enthalten, so muss, wenn alles Kupfer in dem Niederschlage enthalten war, der Tiegel 0.1652 gr Schwefelkupfer enthalten. Was in dem Tiegel mehr gefunden wird, ist der in dem Niederschlage enthaltene Theil der Salze der Milch und die Filterasche; zieht man die letztere von der Differenz ab, so erhält man die in dem Niederschlage mitgefällten feuerbeständigen Milchsalze*)

b) Fractionirte Bestimmung der Eiweisskörper.

1. Behandlung des Colostrums.

Die Milch des Menschen und der Thiere enthält in den ersten Tagen nach der Entbindung regelmässig wirkliches Serumalbumin, oder wenigstens einen demselben sehr nahestehenden Körper. Wird solche Milch bis zum Kochen erhitzt, so bewirkt das nunmehr gerinnende Serumalbumin eine vollständige Coagulation der Flüssigkeit. Man nennt solche Milch „Colostrum". Diese Gerinnungsfähigkeit geht in den ersten 3 bis 4 Tagen nach der Entbindung völlig verloren**) und von jetzt an ist die unter a) beschriebene Fällungsweise anwendbar. Bis zum 3. oder 4. Tage wird aber die Milch auf folgende Art behandelt.

10 gr der betreffenden Milch werden, wie oben (Seite 27) beschrieben, abgewogen, dann, damit nicht ein zusammenhängendes

*) Siehe analyt. Belege No. 8.

**) Eselinnen- und Stutenmilch behalten die Gerinnungsfähigkeit durch Erhitzen viel länger. Trotzdem sind dieselben aber in dieser späteren Zeit nicht mehr als Colostrum zu bezeichnen, da der durch Hitze gerinnende Körper keim Serumalbumin, sondern eine besondere Modification des Caseïnes ist. Auch diese Milcharten sind nach drei bis vier Tagen für die unter a) beschriebene Fällung geeignet.

Coagulum entsteht, welches schwer zu behandeln ist, mit etwa dem gleichen Volumen (10 ccm) destillirten Wassers verdünnt und im Wasserbade einige Minuten lang zum Kochen erhitzt. Hierauf wird der entstandene Niederschlag auf ein ausgewaschenes gewogenes Faltenfilter*) von 9 cm Durchmesser und bekanntem Aschengehalte filtrirt und mit kaltem Wasser (etwa 50 ccm) ausgewaschen. Das Filtrat muss völlig klar sein, da sonst nicht alles Fett auf dem ersten Filter gesammelt war. Das Filtrat wird hierauf in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft**) und der entstandene Niederschlag auf ein ausgewaschenes gewogenes Faltenfilter von 9 cm Durchmesser und bekanntem Aschengehalte gebracht und tüchtig mit Wasser nachgespült. Das Filtrat von diesem zweiten Niederschlage wird bis auf 100 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt und hierauf demselben 10 ccm einer 10 %igen Lösung von chemisch reinem Tannin (welches ohne Rückstand verbrennen muss) zugesetzt und tüchtig umgerührt. Der entstehende Niederschlag wird wiederum auf ein kleines Faltenfilter (wie oben) gesammelt und mit circa 20 ccm destillirten Wassers ausgewaschen. Alle drei Filter werden getrocknet und gewogen. Das erste Filter wird hierauf eine halbe Stunde in dem Szombathi-Soxhlet'schen Aetherextractionsapparate (Seite 39) mit Aether behandelt, kurze Zeit getrocknet und wiederum gewogen. Die Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung dieses ersten Filters giebt das in 10 gr Colostrum enthaltene Fett an. Die Summe der Differenzen der ersten und dritten Wägung des ersten Filters und der ersten und zweiten Wägungen der beiden letzten Filter ergiebt die Summe der Eiweisssubstanzen, welche in 10 gr Colostrum enthalten sind. Für genaue, besonders wissenschaftliche Bestimmungen muss nun noch der Antheil der Milchsalze in den Niederschlägen bestimmt werden.

*) Hier, sowie bei allen folgenden Fällungen bieten Faltenfilter ausser dem rascheren Filtriren und der grösseren Handlichkeit beim Wägen etc. noch den Vortheil, dass dieselben beim Trocknen nicht an den Trichter ankleben, wodurch leicht Verluste herbeigeführt werden.

**) Diese zuerst von Schmidt-Mühlheim bei der ausgebildeten Milch nachgewiesene Fällung wurde vom Verfasser als „spontan gerinnendes Eiweiss" bezeichnet.

Dies geschieht durch Veraschung sämmtlicher drei Filter in einem gewogenen Platintiegel. Die Differenz zwischen der gefundenen Asche und der bekannten Zahl der Filterasche giebt die Summe der in den Niederschlägen enthaltenen feuerbeständigen Salze an.

2. Behandlung der ausgebildeten Milch.

Theilt man die Ansicht des Verfassers, dass in der ausgebildeten Milch nur ein Eiweisskörper vorhanden sei, nicht, sondern bekennt sich zu der älteren Ansicht (Hoppe-Seyler), dass auch in der ausgebildeten Milch Serumalbumin und vielleicht auch noch Pepton enthalten sei, so muss auch bei der ausgebildeten Milch die fractionirte Fällung der Eiweisskörper vorgenommen werden.

α) **Menschliche Milch.**

Die Eiweissstoffe der menschlichen Milch können entweder durch Säuren und Wärme oder durch Alkohol mehr oder weniger vollständig gefällt werden und man hat den bei dieser ersten Fällung entstehenden Niederschlag als Käsestoff der Milch (Caseïn) bezeichnet. Derselbe schliesst sämmtliches Fett mit ein.

Säurefällung.

Die Eiweissstoffe der menschlichen Milch können durch Pflanzen- und Mineralsäuren theilweise gefällt werden, jedoch nur bei ganz bestimmten Mengen von Säure und nur in der Wärme*). Es soll in der Folge nur die Salzsäurefällung beschrieben werden. Der eigentlichen Fällung hat hier eine Vorprobe vorauszugehen, da die Menge der zur Fällung nothwendigen Säure (adaequate Säuremenge) für jede Milch verschieden ist. Man misst zur Bestimmung der „adaequaten Säuremenge“ **) 2 ccm der zu untersuchenden Milch in ein kleines Reagensröhrchen ab und fügt aus einer Bürette zunächst 3 Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäurelösung (1 ccm reine concentrirte Salzsäure auf 100 ccm destillirtes Wasser; specif. Gewicht 1,0020) zu und stellt das Röhrchen einige Minuten in Wasser von 50—54° R.; tritt keine

*) Die Säurefällung der menschlichen Milch wurde zuerst vom Verfasser sicher nachgewiesen und über alle Zweifel, welche früher in Betreff derselben bestanden, erhoben. Berlin. Klin. Wochenschr. 1882, No. 44.

**) Fresenius. Zeitschrift für analytische Chemie. XXII. Heft I, Seite 14—20.

Gerinnung ein, so fügt man einen weiteren Tropfen Salzsäure zu, schüttelt um und setzt wieder in das warme Wasser. Dies setzt man so lange fort, bis sich deutliche Gerinnungserscheinungen zeigen. Zuerst sieht man in den feinen Milchschichten, welche beim Schütteln an den Wänden des Röhrchens hängen bleiben, feine Körnchen auftreten, diese werden immer deutlicher und wenn die Gerinnung vollkommen ist, so heben sich die Gerinnsel nach oben und lassen unten ein trübes Serum zurück. Jetzt ist die Caseïn-Fällung eine vollständige. Nachdem man nun in ein enges Reagensröhrchen 10 gr Milch genau abgewogen hat (siehe oben Seite 27), fügt man derselben 5mal soviel Tropfen Salzsäure zu, als die 2 ccm zur Coagulation nöthig gehabt hatten und setzt, nachdem man Milch und Salzsäure durch Schütteln gut vermischt hat, das Röhrchen in Wasser von 50—54° R. Sobald die Gerinnsel nach oben gestiegen sind, wird der ganze Inhalt des Röhrchens auf ein gut getrocknetes und gewogenes ausgewaschenes Faltenfilter von 9 cm Durchmesser und bekanntem Aschengehalte gegossen. Die ersten Tropfen des Filtrates sind zuweilen unklar; dieselben werden wieder in das Röhrchen zurückgebracht und dasselbe damit ausgespült. Nachdem Alles klar durchgelaufen ist, wird das Röhrchen mit 20 ccm destillirten Wassers ausgespült und mit eben demselben Wasser das Filter ausgewaschen, dann getrocknet, gewogen, in einem Szombathi-Soxhlet'schen Aetherextractionsapparate (mindestens eine halbe Stunde lang) von Fett befreit und nochmals gewogen. Der nach der Entfettung verbleibende Niederschlag ist als Caseïn zu bezeichnen. Das Filtrat von dem Caseïnniederschlage wird hierauf in einem Becherglase zum Kochen erhitzt. Der jetzt entstehende Niederschlag ist das sogenannte Milchalbumin (Hoppe-Seyler). Derselbe wird auf ein wie das erste präparirtes Faltenfilter gebracht und das entstehende Filtrat bis fast zur Trockne eingedampft. Der jetzt entstehende Niederschlag*) wird ebenfalls auf ein drittes, wie die beiden ersten vorbereitetes Faltenfilter gesammelt und aus dem Filtrate von diesem Niederschlage, nachdem man dasselbe bis zu 100 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt hat, mittelst 10 ccm einer 10 %igen Tanninlösung der letzte Rest von

*) Fällung von Schmidt-Mühlheim; spontan gerinnendes Eiweiss des Verfassers.

Eiweisssubstanz*) ausgefällt. Nachdem alle 4 Filter bei 100° C. getrocknet sind, werden dieselben gewogen und hierauf das erste für eine halbe Stunde in dem Szombathi-Soxhlet'schen Aetherextractionsapparate mit Aether behandelt und nochmals getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen dieser dritten und der zweiten Wägung dieses Filters giebt den Fettgehalt von 10 gr Menschenmilch an. Die Summe der Differenzen zwischen der ersten und dritten Wägung des ersten Filters und den ersten und zweiten Wägungen sämmtlicher drei übrigen Filter giebt den Gesammtgehalt an Eiweisssubstanzen. Die Differenz des ersten Filters würde als Menge des „Caseïnes", die des zweiten Filters als Menge des „Albumines", die des dritten Filters als Menge des „spontan gerinnenden Eiweisses" und die des vierten Filters als Menge des „Eiweissrestes" bezeichnet werden müssen. Eine völlig exacte Bestimmung des Eiweisses würde erst vorliegen, wenn man die sämmtlichen 4 Filter in einem Platintiegel veraschen und nach Abzug der Filteraschen den Antheil der Salze an den Niederschlägen bestimmen würde. Bei der menschlichen Milch ist dieser Antheil jedoch so minimal, dass er vernachlässigt werden kann.

Alkoholfällung.

Zum Zwecke der Alkoholfällung vermischt man 10 gr Milch, welche in einem kleinen Becherglase genau abgewogen sind, mit 10 ccm absoluten Alkoholes, bringt den als Caseïn aufzufassenden Niederschlag, welcher die Butter einschliesst, auf ein gut getrocknetes, gewogenes, ausgewaschenes Faltenfilter von 9 cm Durchmesser und bekanntem Aschengehalte und wäscht mit einer Mischung von 10 ccm destillirten Wassers und 10 ccm absolutem Alkohol aus. Das Filtrat, welches völlig wasserklar sein muss, wird noch mit ca. 50—60 ccm destillirten Wassers aufgefüllt und nachdem der Alkohol durch Erwärmen ausgetrieben ist, zum Kochen erhitzt. Der entstehende Niederschlag ist das Milchalbumin (Hoppe-Seyler). Die weitere Behandlung des Filtrates zur Bestimmung des spontan gerinnenden Eiweisses und des Eiweiss-

*) Dieser zuerst von Leo Liebermann bei der Kuhmilch nachgewiesene Rest von Eiweisssubstanzen wurde vom Verfasser auch bei der menschlichen Milch aufgefunden und als „Eiweissrest" bezeichnet.

restes, die Extraction des Fettes aus dem ersten Niederschlage, endlich die Berechnung der Resultate und die Bezeichnung der verschiedenen Niederschläge ist übereinstimmend mit denselben Bestimmungen bei der Salzsäurefällung.

Ueber die übereinstimmenden Resultate der Salzsäure- und Alkoholfällung, sowie über die Vorzüge der ersteren Methode und die grosse Uebereinstimmung, welche mehrere Bestimmungen nach dieser Methode in derselben Milch zeigen, siehe analytische Belege (Beleg No. 4).

β) **Kuhmilch.***)

Bei der Kuhmilch kann die Alkoholfällung nicht angewandt werden, da dieselbe niemals oder doch nur bei sehr starker Verdünnung der Milch ein klares Filtrat liefert. Es bleibt für dieselbe also nur die Säurefällung übrig Die von Hoppe-Seyler vorgeschlagene, von Schmidt-Mühlheim später modificirte Fällung mit Essigsäure in sehr verdünnter Milch giebt keine anderen Resultate,**) als die sogleich zu erwähnende, vom Verfasser vorgeschlagene Salzsäurefällung und ist wegen der starken Verdünnung der Milch und der dadurch bedingten Massenhaftigkeit der Filtrate sehr unhandlich.

Die vom Verfasser vorgeschlagene

Salzsäurefällung

besteht in Folgendem:

10 gr Milch werden, wie oben (Seite 27) beschrieben, in einem Röhrchen abgewogen, in ein kleines Becherglas gegossen und mit 40 ccm Wasser, mit welchem vorher das Röhrchen vollkommen ausgespült wurde, vermischt. Zu dieser Mischung setzt man genau 2 ccm verdünnte Salzsäure, welche so bereitet wurde, dass 2 ccm reiner concentrirter Salzsäure 100 ccm destillirten Wassers hinzugefügt wurden. Es entsteht sogleich ein grossflockiger Niederschlag. Derselbe wird auf ein vorher ausgewaschenes, dann getrocknetes und gewogenes Faltenfilter von bekanntem Aschengehalte und 9 cm

*) Ebenso zu behandeln ist Ziegenmilch, Schafsmilch, Eselinnenmilch und Stutenmilch, doch muss für dieselben die für die Fällung nothwendige Säuremenge jedesmal vorher durch eine kleine Vorprobe festgestellt werden.

**) Siehe analytische Belege No. 5.

Durchmesser gebracht und mit circa 20—30 ccm destillirtem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat muss ganz klar sein, da sonst nicht alles Fett auf dem ersten Filter enthalten ist. Im Winter, wo die Milch weniger Säure entwickelt, kann es vorkommen, dass ganz frische Milch durch 2 ccm der oben beschriebenen verdünnten Salzsäure nicht völlig gefällt wird und kein ganz klares Filtrat liefert; es genügt dann, noch einige (höchstens 4) Tropfen der erwähnten verdünnten Salzsäure zuzusetzen, um die Fällung vollständig zu machen. Das Filtrat wird zur Abscheidung des sogenannten Milchalbumines*) (Hoppe-Seyler) gekocht und überhaupt ebenso weiter behandelt, wie das Filtrat von dem Säure-, resp. Alkoholniederschlag bei der Menschenmilch (Seite 35). In dem auf dem ersten Filter befindlichen „Caseïn"-Niederschlage ist sämmtliches Fett der Milch enthalten. Die folgenden drei Niederschläge werden als „Albumin," als „spontan gerinnendes Eiweiss" und als „Eiweissrest" betrachtet.

IV.

Die quantitative Bestimmung des Milchfettes — „der Butter."

Bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse der Milch, bei welchem zunächst die Eiweisskörper oder Theile derselben ausgefällt werden, enthält der Eiweissniederschlag, wenn das Filtrat von demselben klar ist, alles Fett der Milch eingeschlossen. Dasselbe findet sich daher auch auf dem diesen Niederschlag aufnehmenden Filter vollständig angesammelt und kann, nachdem derselbe getrocknet

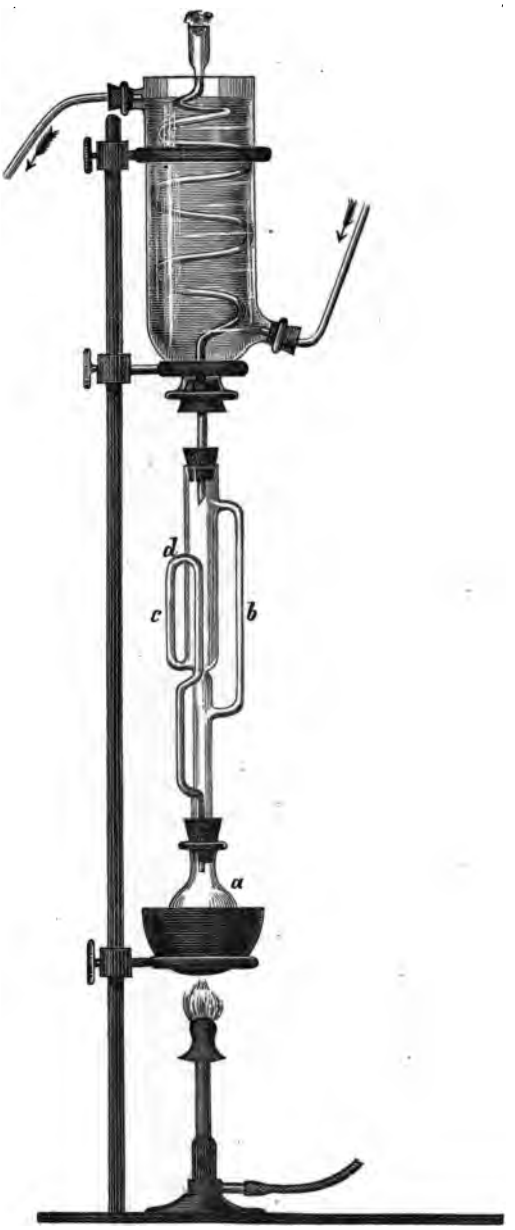
*) Sollte es vorkommen, dass die Ausscheidung des Albumines aus dem ersten Filtrate beim Kochen nicht gut erfolgen sollte, in der Weise, dass sich das Filtrat beim Kochen zwar trübt, aber keine deutlichen Flocken ausscheidet und kein klares Filtrat liefert, so kann dies daran liegen, dass das Filtrat zu viel Säure enthält. Ein solcher Säureüberschuss kann dadurch entstanden sein, dass die zu analysirende Milch von vorn herein sehr sauer war, wie dies im Sommer zuweilen vorkommt, oder dass zu viel Salzsäure zugesetzt wurde. Man muss dann, um die Abscheidung des Albumines vollkommen zu machen, einen Theil der Säure durch einige Tropfen ganz schwacher Natronlauge (z. B. von der oben Seite 27 beschriebenen Lösung No. 2) neutralisiren.

wurde, durch Extraction mit Aether bestimmt werden. Es entsteht also bei allen den früher beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Eiweisskörper gleichzeitig eine Bestimmung des Buttergehaltes der betreffenden Milch. Soll der Buttergehalt der Milch jedoch allein, d. h. ohne dass eine vollständige Analyse aller Milchbestandtheile vorgenommen wird, bestimmt werden, so dienen hierzu folgende Verfahrungsweisen.

a) Menschliche Milch, ebenso Colostrum, Eselinnenmilch, Stutenmilch.

Zum Zwecke der Fettbestimmung werden circa 10 gr Milch möglichst rasch in einem kleinen Becherglase abgewogen und mit etwa dem gleichen Volumen (10 ccm) Alkohol absolutus versetzt. Beim Umrühren entsteht sofort ein sehr fein vertheilter Niederschlag, welcher unmittelbar auf ein vorher mit Aether und Alkohol extrahirtes, gefaltetes Filter von 9 cm Durchmesser gebracht wird. Der Rest des Niederschlages wird mit einem Theile des Filtrates sehr sorgfältig aus dem Becherglase ausgewaschen und endlich mit einer Mischung von 10 ccm destillirten Wassers und 10 ccm Alkohol absolutus das Becherglas nochmals mit dem Gummiwischer sorgfältigst ausgerieben und mit derselben der auf dem Filter befindliche Niederschlag ausgewaschen. Der Trichter mit dem Filter und dem Niederschlage kommt unmittelbar nach dem Auswaschen gut gedeckt in den Trockenkasten und bleibt in demselben 3—4 Stunden. Nach dieser Zeit wird aus demselben dann mit Aether die Butter extrahirt. Man bedient sich zu diesem Zwecke am besten des auf der folgenden Seite abgebildeten (Fig. 2), von Soxhlet unter Szombathi's Leitung construirten Extractionsapparates. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer weiten Glasröhre, in welche der zu extrahirende Gegenstand durch das obere vollständig offene Ende eingebracht wird; das untere Ende dieser Röhre ist verschlossen bis auf eine dicht am Boden derselben befindliche enge Oeffnung, an welche sich ein dünnes Glasrohr (c) ansetzt, welches zunächst senkrecht nach oben bis zur Mitte der weiten Röhre (bei d) ansteigt, dann in einem kurzen, halbkreisförmigen Bogen sich wieder senkrecht nach unten wendet, um sich in eine unterhalb des ge-

Fig. 2.



schlossenen Bodens der weiten Röhre angesetzte weniger weite Glasröhre einzusenken, in deren Lumen es bis zu deren unteren Ende verläuft. Diese untere Glasröhre communicirt mit der oberen weiteren Glasröhre, trotzdem dass sie als ihre Fortsetzung erscheint, an ihrer Verbindungsstelle nicht, dagegen ist das Lumen der unteren Röhre mit dem Lumen der oberen Röhre durch eine seitlich eingelassene enge Glasröhre (b) in Verbindung, welche sich in die untere Röhre dicht unterhalb ihrer Verbindung mit der oberen Röhre einsenkt, in die obere Röhre oder an dem Anfange von deren oberem Drittel oder Viertel einmündet. In das obere offene Ende der weiten Röhre wird, wie erwähnt, der zu extrahirende Gegenstand eingebracht. Derselbe soll bis zu dem unteren geschlossenen Ende derselben hinabgeschoben

werden, darf aber nicht höher in derselben hinaufragen als bis zu d, d. h. dem Punkte, wo die enge gebogene Ausflussröhre ihre Umbiegungsstelle hat. Nach dem Einbringen des zu extrahirenden Gegenstandes wird das obere offene Ende der Röhre dadurch geschlossen, dass es auf einen genau in dasselbe passenden durchbohrten Kork aufgesteckt wird, welcher sich an dem unteren, gerade ausgezogenen Ende einer gläsernen Kühlschlange befindet, welche sich in einem gläsernen Gefässe mit sich beständig erneuerndem kühlem Wasser nach oben windet und über dem Wasserspiegel in eine gerade trichterartige Erweiterung übergeht. Das untere Ende der unteren engeren Röhre wird ebenfalls durch einen durchbohrten Kork verschlossen, welcher auf einem kleinen, weithalsigen Kölbchen (a) aufsitzt. Der Verlauf der Extraction ist nun folgender: Das Kölbchen (a) am unteren Ende des Apparates wird zur Hälfte oder zu zwei Dritttheilen mit Aether gefüllt. Die Menge des Aethers muss so gross sein, dass sie das obere weitere Rohr, in welchem sich der zu extrahirende Gegenstand befindet, bis zu dem Punkte d $1^1/_2$—2 mal ausfüllen kann. Setzt man jetzt unter das Kölbchen ein Bad mit warmem Wasser oder Glycerin, in welches das Kölbchen zum Theile eintaucht und welches so warm ist, dass der Aether in's Sieden kommt, so entwickeln sich reichliche Aetherdämpfe, welche zunächst in die untere engere Röhre aufsteigen und von hier durch das Verbindungsrohr b in das obere Ende der oberen weiteren Röhre und endlich in die Kühlschlange gelangen. Hier werden die Aetherdämpfe verdichtet und der siedende Aether tropft durch das untere gerade ausgezogene Ende der Kühlschlange direct in das untere Ende der weiten Röhre, resp. auf den zu extrahirenden Gegenstand. Um das Abtropfen, resp. Abfliessen des Aethers zu erleichtern, muss das untere Ende der Kühlschlange schief abgestutzt (abgeschliffen) sein, (|/) etwa nach Art einer Schreibfeder. Sobald sich in der unteren Hälfte der weiten Röhre um den zu extrahirenden Gegenstand so viel flüssiger Aether angesammelt hat, dass derselbe bis d und in der mit der weiten Röhre communicirenden engeren Röhre bis zu deren Umbiegungsstelle steigt, resp. sobald dieser Punkt etwas überschritten ist, wirkt die enge Röhre als Heber und

führt den ganzen flüssigen Inhalt der weiteren Röhre, d. h. den Aether mit dem aufgelösten Fette, in das Kölbchen am unteren Ende des Apparates zurück. Hier wird der Aether von Neuem zur Verdunstung gebracht, während das Fett zurückbleibt. Wenn man die Wärme des Wasserbades, in welches das Kölbchen eintaucht, durch eine untergesetzte ganz kleine Flamme soweit regulirt, dass die Wärme desselben eine gleichbleibende und demnach auch die Aetherentwickelung eine ganz continuirliche ist, geht dieses Spiel der Ansammlung von Aether um den zu extrahirenden Gegenstand und der Entleerung in das Kölbchen continuirlich weiter, d. h. der Gegenstand ist beständig von neuem Aether durchfeuchtet, welcher jedesmal nach wenigen Minuten wieder abgeführt wird. Die Wärme des Wasserbades darf nicht so hoch sein, dass die Kühlschlange sich mit flüssigem Aether füllt oder derselbe gar durch das obere Ende ausfliesst, da sonst zu grosser Aetherverlust entsteht. Das obere Ende der Kühlschlange ist sogar am besten noch durch ein Bäuschchen von entfetteter Baumwolle verschlossen, um die Aetherverdunstung auf ein möglichst geringes Mafs zu reduciren. Regulirt man die unter dem Wasserbade befindliche Flamme genau, so geht das Spiel der Ueberspülung des zu extrahirenden Gegenstandes mit siedendem Aether und die Entleerung der gebildeten Aether-Fettlösung in das Kölbchen mit grosser Regelmässigkeit vor sich, und man kann es leicht erreichen, dass der Aether die weite Röhre bis d innerhalb einer Stunde 20—40 mal füllt und sich wieder aus ihr in das Kölbchen ergiesst. Je nach der Grösse des Apparates nämlich, welcher in verschiedenem Caliber angefertigt wird, beträgt die Zeit von einer Entleerung zur anderen $1^1/_2$—3 Minuten. Man kann auf diese Weise mittelst einer verhältnissmässig kleinen Menge Aether, da derselbe immer wieder von neuem benutzt wird, innerhalb kurzer Zeit vielmals extrahiren. Aus diesen Gründen ist der Szombathi-Soxhlet'sche Apparat allen anderen Extractions-Apparaten vorzuziehen. Die Filter, welche man in dem Apparate extrahiren will, werden, wenn die Niederschläge auf denselben nicht völlig fest angetrocknet sind, oben etwas zusammengebogen und dann mittelst eines Glasstabes bis auf den Boden der weiteren Röhre hinabgeschoben. Nach der Extraction wird das noch

von Aether durchfeuchtete Filter leicht aus der Röhre herausbefördert, indem man einen Glasstab neben demselben vorbei bis auf den Grund der Röhre vorschiebt und dann das Filter, indem man es zwischen den etwas schief gehaltenen Glasstab und die Wand der weiten Röhre einklemmt, nach oben schiebt. Faltenfilter lassen sich auch hierbei am besten handhaben.

Das Gewicht der Butter kann entweder dadurch ermittelt werden, dass man das Filter vor der Extraction und nach der Extraction wägt und aus der Differenz zwischen erstem und zweitem Gewichte die Butter berechnet, oder aber auf die Weise, dass man die Butter direct wägt. Zu diesem Zwecke verwendet man ein tarirtes Kölbchen zum Auffangen der Butter-Aetherlösung, verjagt nach vollendeter Extraction aus dem Kölbchen auf dem offenen Wasserbade bei mässiger Temperatur den Aether, trocknet dann im Wassertrockenschranke bei 100° C. und wägt endlich das Kölbchen nach Verkühlen in dem Exsiccator nochmals. Die Differenz zwischen erstem und zweitem Gewichte giebt das Gewicht der Butter in dem verwendeten Quantum Milch an. Im Allgemeinen ist ja die directe Wägung der rein dargestellten Substanz nach den Grundsätzen der quantitativen Analyse der indirecten Bestimmung in jedem Falle vorzuziehen. Bei der Bestimmung der Butter fällt jedoch folgender Umstand in's Gewicht, welcher uns bestimmt, der indirecten Bestimmung den Vorzug zu geben. Die Butter, und namentlich die menschliche Butter, fängt nämlich bei höherer Temperatur an, sich zu zersetzen und flüchtige Substanzen (Fettsäuren) abzugeben; durch diese Eigenschaft vermindert sich bei längerem Trocknen das Gewicht der Butter beständig. Da nun bei der directen Wägung der Butter in dem Kölbchen die Butter zweimal getrocknet werden muss, d. h. einmal auf dem Filter resp. auf der zur Auftrocknung verwandten Substanz und zweitens in dem Kölbchen, so geht bei der zweiten Trocknung wieder etwas von dem Gewichte verloren und es giebt dann ein niedrigeres Resultat, als der Wirklichkeit entspricht*). Es ist deshalb die indirecte Bestimmung, da sie die höchsten Resultate ergiebt, da sie

*) Siehe analytische Belege No. 6.

viel einfacher und handlicher ist und die grösste Aetherersparniss ermöglicht, der directen Bestimmung in diesem Falle vorzuziehen.

Alle übrigen directen Fettbestimmungen durch Eintrocknung der ganzen Milch mit Sand, Gyps, Papier sind bei der Menschenmilch und den übrigen in der Ueberschrift genannten Milcharten in ihren Resultaten so unsicher, zum Theile aber auch so umständlich, dass dieselben verlassen zu werden verdienen*). Die bei der Butterbestimmung in der Kuhmilch beschriebene aräometrische Fettbestimmung ist bei der Menschenmilch wegen der grossen zu verwendenden Milchmengen meist nicht ausführbar, bei den übrigen Milcharten aber nicht erprobt.

b) Kuhmilch (ebenso Ziegenmilch, Schafsmilch).

Gewichtsanalytische Fettbestimmungs-Methode.

Soll nur die Butter in einer Kuhmilch bestimmt werden, so geschieht dies auf folgende Weise. 10 gr Milch werden in einem Röhrchen oder in einem Becherglase, wie oben (Seite 27) beschrieben, auf's Genaueste und Rascheste abgewogen, mit 40 ccm destillirtem Wasser vermischt und mit 2 ccm einer 2 %igen Salzsäurelösung (2 ccm reine concentrirte Salzsäure auf 100 ccm Wasser) versetzt. Der beim Umrühren entstehende flockige Niederschlag wird sogleich auf ein vorher mit Aether ausgewaschenes Faltenfilter von 9 ccm Durchmesser gebracht, etwas mit Wasser ausgewaschen, circa 5 bis 6 Stunden getrocknet, gewogen und dann mittelst des Szombathi-Soxhlet'schen Aetherextractionsapparates von Fett (Butter) befreit. Auch hier bestimmt man (wie oben bei der Menschenmilch und aus denselben Gründen) das Gewicht der Butter, indem man das Filter nach der Fettextraction nochmals kurze Zeit ($^1/_2$ Stunde) trocknet und wägt, also aus der Differenz der beiden Filtergewichte, d. h. auf indirectem Wege.

Ueber die übrigen vorgeschlagenen Fettbestimmungsmethoden siehe die analytischen Belege No. 7.

Der gewichtsanalytischen Bestimmung des Fettes in der Kuhmilch, wie sie soeben beschrieben wurde, an die Seite zu stellen,

*) Siehe analytische Belege No. 7.

ist die von Soxhlet angegebene aräometrische Fettbestimmungsmethode*). Dieselbe muss, da sie nach physikalischen Gesetzen arbeitet, wenn einmal die Basis, auf welcher die Zahlen aufgebaut sind, d. h. die Gewichtsanalysen, nach welchen die Zahlen für die Tabellen festgesetzt wurden, richtig gestellt sind und wenn das Milchfett immer dasselbe specifische Gewicht hat, absolut genaue Resultate geben. Da die von den verschiedensten Seiten angestellten Prüfungen der Methode absolute Zuverlässigkeit der den Tabellen zu Grunde liegenden Zahlen ergeben haben, so kann die Methode unbedenklich als eine exacte einwurfsfreie Butterbestimmungsmethode angesehen werden. Leider ist dieselbe bis jetzt nur für die Kuhmilch anwendbar resp. erprobt.

Aräometrische Fettbestimmungs-Methode

von Fr. Soxhlet.

Dieselbe gründet sich auf folgendes Princip: Schüttelt man eine bestimmte Menge Milch mit Kalilauge und einer bestimmten Menge Aether, so nimmt der Aether alles Fett aus der Milch auf, es bildet sich eine Aetherfettlösung, deren spec. Gewicht im Verhältniss zu der aufgenommenen Menge Butter steht**). Hat man dieses Verhältniss einmal durch gleichzeitige gewichtsanalytische Ermittelungen empirisch festgestellt, so lässt sich im gegebenen Falle aus dem specifischen Gewichte der Aetherfettlösung auf deren Gehalt an Fett schliessen.

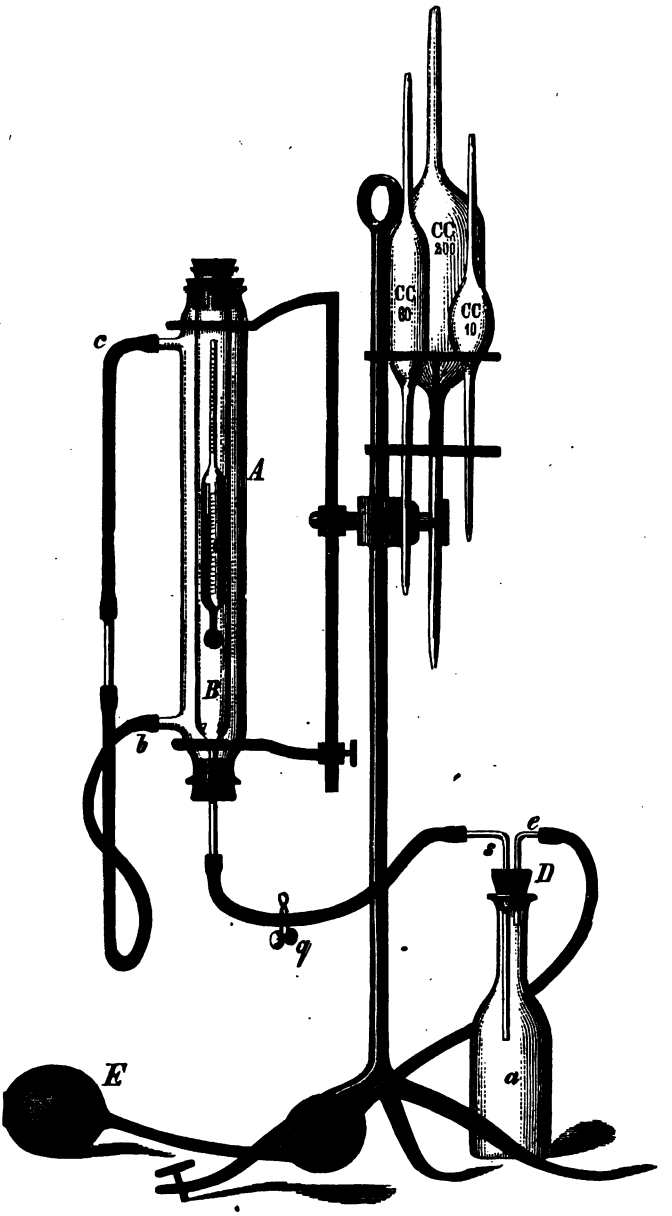
Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1) Der S. 46 abgebildete Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung (Fig. 3) mit den beigegebenen drei Messröhren zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Aether, welche auf das Stativ des Apparates aufgesteckt werden können, und mehrere Schüttelflaschen (a).
2) Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,26 – 1,27.

*) Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereines in Bayern. 1881.

**) Natürlich unter der Voraussetzung, dass das Milchfett stets dasselbe specifische Gewicht besitzt.

Fig. 3.



3) Wasserhaltiger (wassergesättigter) Aether.
4) Gewöhnlicher Aether.
5) Ein Gefäss von mindestens 4 Liter Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18° C. zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muss das Gefäss entsprechend grösser sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° C. als Anfangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf $17^1/_2{}^0$ C. (17—18°) abgekühlt, resp. erwärmt hat, misst man 200 ccm ab, indem man die grösste Pipette bis zur Marke vollsaugt; man lässt den Inhalt der Messröhre in eine der Schüttelflaschen (a) von 300 ccm Inhalt auslaufen und entleert die Messröhre schliesslich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise misst man 10 ccm Kalilauge mit der kleinsten Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 ccm wasserhaltigen Aether zu, welchen man in der entsprechenden Messröhre abgemessen hat. Der Aether soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5° C. haben (17,5° C. normal). Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes oder Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe $^1/_2$ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt die Flasche $^1/_4$ Stunde lang von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem $^1/_4$ stündigem ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Es ist gleichgiltig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Theil, wenn dieser nur genügend gross ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ($4^1/_2$—5 %) dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit, manchmal aber ausnahmsweise 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man

ein genügend grosses Wassergefäss hat, ist es zweckmässig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen.

Der in Fig. 3 abgebildete Apparat für die Dichtigkeitsbestimmung ist wie folgt angeordnet:

Das Stativ trägt mittelst verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohrs ist um die wagerechte Achse drehbar, so dass das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 mm weiter ist als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Theiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen desselben zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschliessen.

Das Aräometer C trägt auf der Scala des Stengels die Grade 66—43, welche den specifischen Gewichten 0,766—0,743 bei $17^1/_2{}^0$ C. entsprechen.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$ Grade nach Celsius getheiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}{}^0$ abzulesen gestattet.

Behufs Gebrauches taucht man den Kautschukschlauch des untern seitlichen Ablaufrohres (b) am Kühler in das Gefäss mit Wasser, saugt am oberen Schlauch (c) bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat und verschliesst, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche (a), steckt an dessen Stelle den Kork D (durch dessen beiden Durchbohrungen verschieden lange Knierohre stecken) in die Mündung und schiebt das langschenklige Knierohr (s) soweit herunter, dass das Ende bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg an das kurze Knierohr (e) gesteckt und den Kork in der Röhre B gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn (q) und drückt möglichst sanft die Kautschukkugel E; die klare Fettlösung steigt in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres

schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohr, um Verdunstung des Aethers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat und liest den Stand der Scala ab, nicht ohne vorher die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Knierohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt. Da das specifische Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Aetherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf $^1/_{10}{}^0$ C. ab. War die Temperatur genau 17,5° C., so ist die Angabe des Aräometers ohne weiteres verwendbar, im andern Falle hat man das abgelesene specifische Gewicht auf die Temperatur von 17,5° C. zu reduciren; man zählt für jeden Grad C., den das Thermometer mehr zeigt als 17,5° C. einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad C., den es weniger zeigt als 17,5° C. einen Grad von demselben ab; doch soll hierbei die Abweichung von der mittleren Temperatur 17,5° C. nicht mehr als 1° C. betragen. Aus dem für 17,5° C. gefundenen specifischen Gewicht ergiebt sich direct der Fettgehalt in Gewichtsprozenten aus der nachfolgenden Tabelle. (Siehe Seite 50.)

Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in Stand zu setzen, lichtet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfliessen. Hierauf giesst man das Aräometerrohr B voll mit gewöhnlichem Aether und lässt auch diesen abfliessen. Treibt man mittelst des Blasebalgs einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat, so erhält man denselben rasch rein und trocken.

Bei Magermilch oder abgerahmter Milch von circa 1 % Fettgehalt bildet sich beim Schütteln mit der vorgeschriebenen Menge Kalilauge und Aether eine dicke gallertartige Masse, so dass sich nach tagelangem Stehen keine Spur einer Aetherfettschicht absetzt. Um auch für diese Fälle die Methode anwenden zu können, bedient sich Fr. Soxhlet einer geringen Menge Seifenlösung.

Tabelle,

angebend den Fettgehalt der ganzen Milch in Gew.-Proc. nach dem spec. Gewicht der Aetherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %
43,0	2,07	47,7	2,61	52,3	3,16	56,9	3,74	61,5	4,39
43,1	2,08	47,8	2,62	52,4	3,17	57,0	3,75	61,6	4,40
43,2	2,09	47,9	2,63	52,5	3,18	57,1	3,76	61,7	4,42
43,3	2,10	48,0	2,64	52,6	3,20	57,2	3,78	61,8	4,44
43,4	2,11	48,1	2,66	52,7	3,21	57,3	3,80	61,9	4,46
43,5	2,12	48,2	2,67	52,8	3,22	57,4	3,81	62,0	4,47
43,6	2,13	48,3	2,68	52,9	3,23	57,5	3,82	62,1	4,48
43,7	2,14	48,4	2,70	53,0	3,25	57,6	3,84	62,2	4,50
43,8	2,16	48,5	2,71	53,1	3,26	57,7	3,85	62,3	4,52
43,9	2,17	48,6	2,72	53,2	3,27	57,8	3,87	62,4	4,53
44,0	2,18	48,7	2,73	53,3	3,28	57,9	3,88	62,5	4,55
44,1	2,19	48,8	2,74	53,4	3,29	58,0	3,90	62,6	4,56
44,2	2,20	48,9	2,75	53,5	3,30	58,1	3,91	62,7	4,58
44,3	2,22	49,0	2,76	53,6	3,31	58,2	3,92	62,8	4,59
44,4	2,23	49,1	2,77	53,7	3,33	58,3	3,93	62,9	4,61
44,5	2,24	49,2	2,78	53,8	3,34	58,4	3,95	63,0	4,63
44,6	2,25	49,3	2,79	53,9	3,35	58,5	3,96	63,1	4,64
44,7	2,26	49,4	2,80	54,0	3,37	58,6	3,98	63,2	4,66
44,8	2,27	49,5	2,81	54,1	3,38	58,7	3,99	63,3	4,67
44,9	2,28	49,6	2,83	54,2	3,39	58,8	4,01	63,4	4,69
45,0	2,30	49,7	2,84	54,3	3,40	58,9	4,02	63,5	4,70
45,1	2,31	49,8	2,86	54,4	3,41	59,0	4,03	63,6	4,71
45,2	2,32	49,9	2,87	54,5	3,43	59,1	4,04	63,7	4,73
45,3	2,33	50,0	2,88	54,6	3,45	59,2	4,06	63,8	4,75
45,4	2,34	50,1	2,90	54,7	3,46	59,3	4,07	63,9	4,77
45,5	2,35	50,2	2,91	54,8	3,47	59,4	4,09	64,0	4,79
45,6	2,36	50,3	2,92	54,9	3,48	59,5	4,11	64,1	4,80
45,7	2,37	50,4	2,93	55,0	3,49	59,6	4,12	64,2	4,82
45,8	2,38	50,5	2,94	55,1	3,51	59,7	4,14	64,3	4,84
45,9	2,39	50,6	2,96	55,2	3,52	59,8	4,15	64,4	4,85
46,0	2,40	50,7	2,97	55,3	3,53	59,9	4,16	64,5	4,87
46,1	2,42	50,8	2,98	55,4	3,55	60,0	4,18	64,6	4,88
46,2	2,43	50,9	2,99	55,5	3,56	60,1	4,19	64,7	4,90
46,3	2,44	51,0	3,00	55,6	3,57	60,2	4,20	64,8	4,92
46,4	2,45	51,1	3,01	55,7	3,59	60,3	4,21	64,9	4,93
46,5	2,46	51,2	3,03	55,8	3,60	60,4	4,23	65,0	4,95
46,6	2,47	51,3	3,04	55,9	3,61	60,5	4,24	65,1	4,97
46,7	2,49	51,4	3,05	56,0	3,63	60,6	4,26	65,2	4,98
46,8	2,50	51,5	3,06	56,1	3,64	60,7	4,27	65,3	5,00
46,9	2,51	51,6	3,08	56,2	3,65	60,8	4,29	65,4	5,02
47,0	2,52	51,7	3,09	56,3	3,67	60,9	4,30	65,5	5,04
47,1	2,54	51,8	3,10	56,4	3,68	61,0	4,32	65,6	5,05
47,2	2,55	51,9	3,11	56,5	3,69	61,1	4,33	65,7	5,07
47,3	2,56	52,0	3,12	56,6	3,71	61,2	4,35	65,8	5,09
47,4	2,57	52,1	3,14	56,7	3,72	61,3	4,36	65,9	5,11
47,5	2,58	52,2	3,15	56,8	3,73	61,4	4,37	66,0	5,12
47,6	2,60								

Tabelle,

angebend den Fettgehalt der Magermich in Gew.-Proc. nach dem spec. Gewicht der Aetherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %
21,1	0,00	25,5	0,41	29,9	0,82	34,3	1,22	38,7	1,64
21,2	0,01	25,6	0,42	30,0	0,83	34,4	1,23	38,8	1,65
21,3	0,02	25,7	0,43	30,1	0,84	34,5	1,24	38,9	1,66
21,4	0,03	25,8	0,44	30,2	0,85	34,6	1,24	39,0	1,67
21,5	0,04	25,9	0,45	30,3	0,86	34,7	1,25	39,1	1,68
21,6	0,05	26,0	0,46	30,4	0,87	34,8	1,26	39,2	1,69
21,7	0,06	26,1	0,47	30,5	0,88	34,9	1,27	39,3	1,70
21,8	0,07	26,2	0,48	30,6	0,88	35,0	1,28	39,4	1,71
21,9	0,08	26,3	0,49	30,7	0,89	35,1	1,29	39,5	1,72
22,0	0,09	26,4	0,50	30,8	0,90	35,2	1,30	39,6	1,73
22,1	0,10	26,5	0,50	30,9	0,91	35,3	1,31	39,7	1,74
22,2	0,11	26,6	0,51	31,0	0,92	35,4	1,32	39,8	1,75
22,3	0,12	26,7	0,52	31,1	0,93	35,5	1,33	39,9	1,76
22,4	0,13	26,8	0,53	31,2	0,94	35,6	1,33	40,0	1,77
22,5	0,14	26,9	0,54	31,3	0,95	35,7	1,34	40,1	1,78
22,6	0,15	27,0	0,55	31,4	0,95	35,8	1,35	40,2	1,79
22,7	0,16	27,1	0,56	31,5	0,96	35,9	1,36	40,3	1,80
22,8	0,17	27,2	0,57	31,6	0,97	36,0	1,37	40,4	1,81
22,9	0,18	27,3	0,58	31,7	0,98	36,1	1,38	40,5	1,82
23,0	0,19	27,4	0,59	31,8	0,99	36,2	1,39	40,6	1,83
23,1	0,20	27,5	0,60	31,9	1,00	36,3	1,40	40,7	1,84
23,2	0,21	27,6	0,60	32,0	1,01	36,4	1,41	40,8	1,85
23,3	0,22	27,7	0,61	32,1	1,02	36,5	1,42	40,9	1,86
23,4	0,23	27,8	0,62	32,2	1,02	36,6	1,43	41,0	1,87
23,5	0,24	27,9	0,63	32,3	1,04	36,7	1,44	41,1	1,88
23,6	0,25	28,0	0,64	32,4	1,05	36,8	1,45	41,2	1,89
23,7	0,25	28,1	0,65	32,5	1,05	36,9	1,46	41,3	1,90
23,8	0,26	28,2	0,66	32,6	1,06	37,0	1,47	41,4	1,91
23,9	0,27	28,3	0,67	32,7	1,07	37,1	1,48	41,5	1,92
24,0	0,28	28,4	0,68	32,8	1,08	37,2	1,49	41,6	1,93
24,1	0,29	28,5	0,69	32,9	1,09	37,3	1,50	41,7	1,94
24,2	0,30	28,6	0,70	33,0	1,10	37,4	1,51	41,8	1,95
24,3	0,30	28,7	0,71	33,1	1,11	37,5	1,52	41,9	1,96
24,4	0,31	28,8	0,72	33,2	1,12	37,6	1,53	42,0	1,97
24,5	0,32	28,9	0,73	33,3	1,13	37,7	1,54	42,1	1,98
24,6	0,33	29,0	0,74	33,4	1,14	37,8	1,55	42,2	1,99
24,7	0,34	29,1	0,75	33,5	1,15	37,9	1,56	42,3	2,00
24,8	0,35	29,2	0,76	33,6	1,15	38,0	1,57	42,4	2,01
24,9	0,36	29,3	0,77	33,7	1,16	38,1	1,58	42,5	2,02
25,0	0,37	29,4	0,78	33,8	1,17	38,2	1,59	42,6	2,03
25,1	0,38	29,5	0,79	33,9	1,18	38,3	1,60	42,7	2,04
25,2	0,39	29,6	0,80	34,0	1,19	38,4	1,61	42,8	2,05
25,3	0,40	29,7	0,80	34,1	1,20	38,5	1,62	42,9	2,06
25,4	0,40	29,8	0,81	34,2	1,21	38,6	1,63	43,0	2,07

Von einer Seifenlösung, am besten stearinsaurem Kalium — dasselbe wird bereitet, indem man 15 gr von der Masse einer Stearinkerze mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm der für die Ausführung der Bestimmung vorräthigen Kalilauge von 1,27 specifischem Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar gelöst ist und auf 100 ccm auffüllt — setzt man der in der Schüttelflasche eingemessenen Milch 0,4—0,5 ccm = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau wie für ganze Milch vorgeschrieben ist.

Es ist natürlich bei Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrigere specifische Gewichte erforderlich. Die Correcturen für Temperatur über oder unter 17,5° C. sind gleich wie bei der ganzen Milch.

Für die Ablesungen des procentischen Fettgehaltes aus dem specifischen Gewicht ist eine besondere Tabelle entworfen (Seite 51).

V.

Die quantitative Bestimmung des Milchzuckers.

Eine exacte directe Bestimmung des Milchzuckers ist nur möglich, wenn die Eiweisskörper und das Fett vorher vollständig aus der Milch entfernt wurden. Dies ist am besten zu erreichen durch die bei der Bestimmung der Eiweisskörper erwähnte Kupfersulfat-Lauge-Fällung, da durch diese die Eiweisskörper vollständig entfernt werden können, ohne dass der Milch Substanzen zugefügt werden müssten, welche die Bestimmung des Milchzuckers verhinderten. Nachdem in der daselbst (Seite 27) beschriebenen Weise die Fällung bewirkt, in dem Filtrate die völlige Abwesenheit der Eiweisskörper constatirt und der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen wurde, wird die Menge des Filtrates bei Kuhmilch, Ziegenmilch und Schafsmilch auf 200 ccm, bei ausgebildeter Menschenmilch, Eselinnenmilch und Stutenmilch auf 300 ccm gebracht. Letzteres geschieht wegen des grösseren Milchzuckergehaltes der zuletzt erwähnten Milcharten, um womöglich einen Milchzuckergehalt des Filtrates von 0,2 % zu erzielen, da nach den Untersuchungen von Soxhlet*) diese Concentration die für die Reduction günstigste ist. Hierauf werden 100 ccm

*) Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen. Journ. f. pract. Chemie. Neue Folge, Bd. 21, 1880.

des Filtrates in einer Porzellanschale mit völlig intacter Glasur*) mit 50 ccm Fehling'scher Lösung vermischt.

Die Fehling'sche Lösung wird hergestelllt, indem man folgende 3 Lösungen zu genau gleichen Theilen mischt.

1. Kupfersulfatlösung. Käuflicher Kupfervitriol wird in Wasser, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, in der Wärme zu einer möglichst concentrirten Lösung aufgelöst und beim Erkalten die Flüssigkeit beständig gerührt, so dass sich das Kupfersulfat als ein Krystallbrei ausscheidet. Nach dem Auskrystallisiren werden die Krystalle mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen und nochmals in warmem destillirtem Wasser möglichst concentrirt gelöst. Aus dieser Lösung wird beim Erkalten durch beständiges Rühren wiederum ein Krystallbrei erzielt, welcher zwischen Filtrirpapier an der Luft getrocknet wird. Die Krystalle müssen schön blau sein; sie sind unbrauchbar, wenn sie durch das Trocknen weiss geworden sind und dadurch anzeigen, dass sie einen Theil ihres Krystallwassers verloren haben. Man verwahrt die getrockneten Krystalle in einem gut verschlossenen Glase. Zur Bereitung der Lösung wägt man genau 103,92 gr derselben ab und löst sie in so viel destillirtem Wasser, dass die Flüssigkeit genau 1000 ccm beträgt.

2. Seignettesalzlösung. 320 gr Seignettesalz (Weinsteinsaures Natron-Kali) werden abgewogen und in so viel destillirtem Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit genau 1000 ccm beträgt.

3. Natronlauge von dem specifischen Gewichte 1,17 (circa 150 gr im Liter).

Nachdem das Milchfiltrat und die Fehling'sche Lösung in der Porzellanschale gemischt worden, wird die Mischung bis zum Kochen erhitzt und etwa 6—7 Minuten im Kochen erhalten.**) Dann wird der entstandene Niederschlag noch bei heissem Zustande der Flüssigkeit abfiltrirt.

*) Kein Glasgefäss, da manche Glassorten durch die stark alkalische Flüssigkeit in der Wärme angeätzt werden und der beim Kochen entstehende Kupferniederschlag sich dann an den angeätzten Stellen so festsetzt, dass er nicht wegzubringen ist.

**) Diese Kochdauer ist nach Soxhlet („Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen." Journ. f. pract. Chemie, Neue Folge, Bd. 21, 1880. Seite 227 ff.) zur völligen Reduction erforderlich.

Soxhlet's Verfahren.

Soxhlet verwendet zur Filtration nach dem Vorgange von Allihn ein Asbestfilter. Er beschreibt sein Verfahren*) folgendermafsen.

Ein kleines gerades Chlorcalciumrohr**) (etwa 120 mm lang, 13 mm weit), dessen Kugel mit möglichst quer gelegten, nicht zu weichen, mehr steifen Asbestfasern zur Hälfte beschickt ist, wird gewaschen, über freier Flamme, während man Luft durchsaugt, getrocknet, gewogen und in bekannter Weise mit einer Absaugflasche verbunden. Man filtrirt durch einen aufgesetzten Trichter bei schwacher Luftverdünnung — was ungemein rasch geht — wäscht mit heissem Wasser, dann bei ausgewechselter Absaugflasche zwei Mal mit absolutem Alkohol und zwei Mal mit Aether. Nachdem der Aether durch einen Luftstrom zum grössten Theile verjagt ist, verbindet man die obere weite Oeffnung des Filterrohres vermittelst Kork und Glasrohr mit einem Kipp'schen Wasserstoffapparat, spannt das Asbestrohr nach abwärts geneigt ein und erhitzt mit kleiner Flamme, deren Spitze sich etwa 5 cm unter der Kugel befindet, das gesammelte Kupferoxydul. Die Reduction ist in 2—3 Minuten vollendet. Nachdem das Asbestrohr im Wasserstoffstrom erkaltet und schliesslich Luft durch das Röhrchen gesogen wurde, wird gewogen. Löst man nach der Wägung das metallische Kupfer in verdünnter Salpetersäure, so kann das ausgewaschene und wieder getrocknete, nun aber um 10—15 mgr leichtere Rohr wieder verwendet werden. Die ganze Bestimmung dauert nicht länger als eine Stunde.

Aus der Menge des bei der Wägung gefundenen Kupfers wird nach der unten folgenden Tabelle (Columne 2) die Menge des Milchzuckers in 100 ccm des Filtrates berechnet. Die Zahlen der Tabelle sind aus den von Soxhlet (l. c. Seite 266) ermittelten Zahlen berechnet, nachdem Versuche deren vollständige Richtigkeit nachgewiesen hatten.

---

*) L. c. Seite 232.

**) Allihn verwendet das etwa 10 cm lange am einen Ende in eine dünne Röhre ausgezogene, am anderen Ende durch Glühen abgerundete Stück einer Verbrennungsröhre und bringt in das ausgezogene dünne Ende zuerst ein Bäuschchen Glaswolle und dann erst das Asbestfilter.

Verfahren des Verfassers.

Da die Präparation des Asbestrohres ziemlich umständlich und zeitraubend ist und ausserdem der Kupferniederschlag an den Glasgefässen leicht anhängt, so empfiehlt sich folgendes Verfahren, welches nur die in jedem Laboratorium vorräthigen Apparate nothwendig macht.

Ein ganz kleines (5—6 cm im Durchmesser haltendes) ausgewaschenes Filter von bekanntem Aschengehalte wird einfach zusammengelegt, in ein kleines Trichterchen genau eingesetzt und die Flüssigkeit durch dasselbe filtrirt. Damit der leicht oben aufschwimmende Kupferniederschlag nicht in der inneren Falzrinne des Filters nach oben steigt, dadurch mit dem Glase des Trichters in Berührung kommt und an demselben anhängt, wird zwischen das Filter und die Trichterwand, da wo die innere Falzrinne des Filters den Filterrand berührt (bei a Fig 4) ein Stückchen Filtrirpapier von der Grösse eines 1 Pfennigstückchens eingeschoben. Nachdem der Niederschlag völlig auf das Filterchen gebracht ist, wird das letztere so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen bis sich keine Spur einer alkalischen Reaction und keinerlei Blaufärbung des Filterchens mehr zeigt. Sollte da, wo das

Fig. 4.

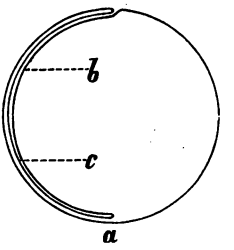
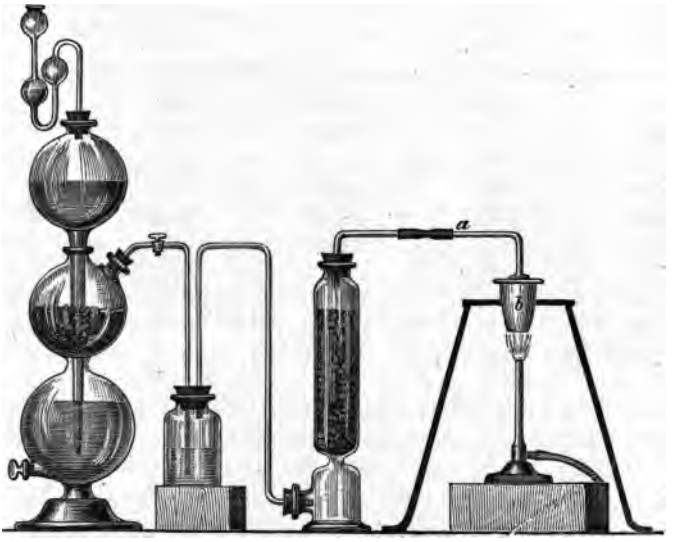


Fig. 5.



Papier des Filters dreifach liegt, sich noch eine geringe Blaufärbung zeigen, so werden die beiden Blätter des Filterchens b u. c (Fig. 4) nach einander vorsichtig aufgeklappt und nochmals tüchtig mit kochendem Wasser ausgespült. Das Filterchen nebst dem eingeschobenen Papierstückchen wird hierauf sogleich oder nach vorläufiger kurzer Trocknung in einem vorher tüchtig ausgeglühten und nach dem Erkalten gewogenen Rose'schen Tiegel geglüht, bis jeder Rest der Filtersubstanz verschwunden ist. Hierauf wird der zurückbleibende Kupferniederschlag mit gepulvertem Schwefel überdeckt und durch Glühen im Wasserstoffstrome (Fig. 5) in Schwefelkupfer umgewandelt. Diese Operation ist in 10—15 Minuten beendet; der Tiegel erkaltet hierauf im Wasserstoffstrome und wird nach dem Erkalten sofort gewogen. Nach Abzug der Filterasche von dem Inhalte des Tiegels bleibt die Zahl für das vorhandene Schwefelkupfer übrig. Aus derselben wird nach der folgenden Tabelle (Columne 1) der Milchzucker in 100 ccm des Filtrates berechnet.

Tabelle

über die einem bestimmten Kupferniederschlage entsprechenden Milchzuckermengen in Grammen.*)

Gewogenes Schwefelkupfer.	Factor für 1 mgr Schwefelkupfer.	Gewogenes metallisches Kupfer.	Factor für 1 mgr metallisches Kupfer.	Milchzucker.
0,4919	0,68	0,3927	0,86	0,300
0,4846	0,68	0,3869	0,86	0,295
0,4773	0,68	0,3811	0,86	0,290
0,4700	0,68	0 3752	0,86	0,285
0,4627	0,68	0,3694	0,86	0,280
0,4554	0,68	0,3636	0,86	0,275
0,4477	0,65	0,3575	0,82	0,270
0,4401	0,65	0,3513	0,82	0,265
0,4324	0,65	0,3452	0,82	0,260
0,4248	0,65	0,3391	0,82	0,255

*) Die Tabelle ist so entworfen, dass die Zahlen für den Milchzucker in bestimmten Intervallen, d. h. von 5 zu 5 mgr differiren und zwar deshalb, weil durch die Versuche von Soxhlet und meine eigenen zunächst ermittelt wurde, wie viel metallisches Kupfer resp. wie viel Schwefelkupfer einer bestimmten

Gewogenes Schwefelkupfer.	Factor für 1 mgr Schwefelkupfer.	Gewogenes metallisches Kupfer.	Factor für 1 mgr metallisches Kupfer.	Milchzucker.
0,4167	0,62	0,3330	0,78	0,250
0,4087	0,62	0,3266	0,78	0,245
0,4005	0,62	0,3201	0,78	0,240
0,3925	0,62	0,3137	0,78	0,235
0,3844	0,62	0,3072	0,78	0,230
0,3764	0,62	0,3008	0,78	0,225
0,3683	0,62	0,2944	0,78	0,220
0,3602	0,62	0,2879	0,78	0,215
0,3522	0,62	0,2815	0,78	0,210
0,3441	0,62	0,2750	0,78	0,205
0,3360	0,62	0,2686	0,78	0,200
0,3280	0,62	0,2621	0,78	0,195
0,3199	0,62	0,2557	0,78	0,190
0,3118	0,62	0,2493	0,78	0,185
0,3037	0,62	0,2428	0,78	0,180
0,2957	0,62	0,2364	0,78	0,175
0,2876	0,62	0,2300	0,78	0,170
0,2795	0,62	0,2235	0,78	0,165
0,2715	0,62	0,2171	0,78	0,160
0,2634	0,62	0,2106	0,78	0,155
0,2553	0,62	0,2040	0,78	0,150
0,2472	0,61	0,1975	0,77	0,145
0,2390	0,61	0,1910	0,77	0,140
0,2308	0,61	0,1844	0,77	0,135
0,2229	0,61	0,1779	0,77	0,130
0,2147	0,61	0,1714	0,77	0,125
0,2064	0,60	0,1648	0,76	0,120
0,1981	0,60	0,1581	0,76	0,115
0,1899	0,60	0,1515	0,76	0,110
0,1816	0,60	0,1449	0,76	0,105
0,1733	0,60	0,1383	0,76	0,100

Milchzuckermenge entspricht. Da bei diesen Versuchen also von dem Milchzucker ausgegangen und hierfür die entsprechende Kupfermenge gesucht wurde, so wurde diese Anordnung auch in der Tabelle festgehalten, um möglichst originale Zahlen zu geben. Die Umrechnung der gefundenen Menge Kupfer in Milchzucker kann Jeder sich selbst leicht machen, indem er in der Tabelle für die Kupferniederschläge die möglichst nahestehende Zahl aufsucht und für jedes Milligramm Kupferniederschlag mehr oder weniger den in der Columne: „Factor für 1 mgr“ etc. enthaltenen Factor zu der Zahl des Milchzuckers zu- resp. abzählt.

Alle übrigen Zuckerbestimmungsmethoden sind für den Milchzucker vollständig ausgeschlossen, da dieselben niemals richtige, resp. übereinstimmende Resultate ergeben.*)

Ist daher in irgend einer Milch, weil dieselbe nicht vollständig von Eiweisskörpern befreit werden konnte (Colostrum), die soeben beschriebene directe Zuckerbestimmung nicht ausführbar, so lässt sich in derselben der Milchzucker überhaupt nicht direct bestimmen, sondern derselbe muss durch Subtraction aller übrigen direct bestimmten Bestandtheile von der Gesammttrockensubstanz ermittelt werden.

VI.

Die quantitative Bestimmung der Salze.

Die feuerbeständigen Salze der Milch oder die Asche wird auf folgende Weise bestimmt. Nachdem ein bestimmtes Quantum der gut durchgeschüttelten Milch in der oben (Seite 25) beschriebenen Weise in einer Platinschale oder einem Platinschiffchen abgewogen wurde, lässt man die Milch im Trockenschranke austrocknen und bringt das die trockene Milch enthaltende Platingefäss über einer ganz schwachen Flamme, indem man das Gefäss mittelst eines Platinbleches zudeckt, zum ganz schwachen Glühen. Bei mehrstündigem Einwirken der schwachen (ganz dunklen Roth-) Gluth hinterlässt die anfangs entstehende schwarze Kohle eine vollkommen weisse Asche, welche man nach dem Erkalten der Platinschale (im Exsiccator) in dem ursprünglich benutzten Wiegegläschen wägt. Man muss mit der Milchasche sehr vorsichtig umgehen, da einige Milcharten (Menschenmilch) eine so zarte Asche liefern, dass dieselbe beim geringsten Lufthauche hinwegfliegt.

*) Siehe analytische Belege No. 8.

VII.

Die quantitative Bestimmung der Säure.

Die Bestimmung des Säuregehaltes einer Milch kann für die Beurtheilung des Alters derselben, sowie verschiedener anderer Verhältnisse von Wichtigkeit sein. Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, dass ein bestimmtes abgemessenes Quantum der Milch (10 ccm) mit dem Vierfachen destillirten Wassers (40 ccm) vermischt und mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Phenolphthaleïn in 50 %igem Weingeiste versetzt wird.

Lässt man jetzt tropfenweise verdünnte Natronlauge (am besten die in den Laboratorien vorräthige $^1/_{10}$ Normal-Natronlage) aus einer Bürette zulaufen und rührt nach jedem zugesetzten Tropfen um, so zeigt sich der Punkt der Neutralisation der Säure durch eine deutliche rosarothe Färbung an. Der Uebergang von Orangeroth in Rosa ist besonders scharf zu erkennen, wenn man zwei Proben nach einander behandelt und die Unterschiede der beiden und den Eintritt der rosarothen Färbung genau notirt.

Der Säuregehalt wird ausgedrückt in ccm der verwandten Natronlauge.

Für die verschiedenen Milcharten lassen sich durchaus keine Mittelzahlen oder Grenzwerthe aufstellen, da die Säuremenge nach Jahreszeit und Klima ausserordentlich variirt. Jeder Beobachter muss in seinem Kreise sich durch Untersuchungen von völlig unverdächtiger Milch, am besten von Stallproben, Mittelzahlen schaffen, welche ihn bei der Beurtheilung einer Milch leiten können.

III. Abschnitt.

Systematischer Gang der Milchanalyse.

Will man in einem bestimmten, zur Analyse übergebenen Milchquantum möglicht alle Bestimmungsmethoden zur Anwendung bringen und möglichst viele Stoffe quantitativ bestimmen, so empfiehlt es sich, da das zur Verfügung stehende Milchquantum zuweilen sehr klein sein kann (Menschenmilch, seltenere Thiermilcharten), einen bestimmten Gang der Analyse einzuschlagen.

Das erste, was mit der Milch vorzunehmen ist, ist die Prüfung ihrer Reaction, da diese sich am schnellsten zu verändern pflegt, resp. sich sehr leicht im Laufe der Untersuchung verändern kann. Es wird zu diesem Zwecke je ein Tropfen der gut durchgeschüttelten Milch auf je ein Stück empfindlichen blauen und rothen Lackmuspapieres gebracht und der Tropfen nach kurzem Verweilen abgeschleudert. Der Platz, auf welchem der Tropfen sass, zeigt dann die Reaction des Tropfens an. Vorbedingung ist eine absolut ammoniak- und säurefreie Athmosphäre. Ist die Milch sauer oder stark sauer, so kann jetzt, falls ein hinreichendes Quantum derselben zur Verfügung steht, sofort die für die Säurebestimmung erforderliche Quantität abgemessen und die Säurebestimmung ausgeführt werden.

Nunmehr wird für die Ausführung der folgenden Bestimmungen und Wägungen die Milch nochmals vollkommen durchgemischt und dann ein kleinerer Theil derselben (etwa 50—100 ccm) in ein kleines Kölbchen oder in ein kleines Arzneifläschchen übergegossen und dasselbe mit einem glatten Korke oder Gummipfropfen verstopft. Ist nur ein kleines Milchquantum zur Verfügung, welches sich in einem

offenen oder grossen Gefässe befindet, so wird dasselbe ebenfalls in ein möglichst kleines Kölbchen übergetüllt.

Hierauf erfolgt die Bestimmung des specifischen Gewichtes, da diese das grösste Milchquantum erfordert (Seite 23).

Nachdem das specifische Gewicht ermittelt ist, wird zur Abwägung der für die Bestimmung der Eiweisskörper, des Fettes und des Milchzuckers nothwendige Quantität (10 gr, Seite 27) geschritten.

Gleichzeitig wird von dem noch übrigen Theile der Milch eine kleine Quantität, circa 3—4 gr, zur Bestimmung der Trockensubstanz abgewogen (Seite 25).

Nachdem die zu letzterer Bestimmung benutzte Platinschale oder Platinschiffchen im Trockenschranke untergebracht sind, wird zu der Fällung der Eiweisskörper in dem abgewogenen Milchquantum übergegangen, nachdem man vorher den noch in dem Kölbchen verbliebenen Rest der Untersuchungsprobe gut verkorkt und an einem kühlen Orte aufbewahrt hat.

Nachdem die Fällung der Eiweisskörper in dem abgewogenen Milchquantum und die Abfiltrirung resp. das Auswaschen des Niederschlages (Seite 30) vollendet ist, wird in dem Filtrate (nach Seite 52) der Zucker bestimmt.

Das unterdessen getrocknete Filter mit dem Kupfereiweissniederschlage wird hierauf gewogen und mit Aether extrahirt zur Bestimmung der Butter (Seite 37 u. 39).

Dann wird dasselbe geglüht zur Bestimmung der in dem Eiweissniederschlage enthaltenen Salze (Seite 32).

Endlich wird in der in der Platinschale, resp. -Schiffchen abgewogenen Milchmenge, nachdem dieselbe 14—18 Stunden getrocknet hatte, die Trockensubstanz bestimmt und endlich die Platinschale zur Bestimmung der feuerbeständigen Salze geglüht.

Sollte die Untersuchung sehr eilig und keine Zeit zur Bestimmung der Trockensubstanz vorhanden sein, so kann man auch vor vollendeter Trocknung die Milch veraschen und dann durch Addition sämmtlicher direct ermittelten Stoffe die Trockensubstanz indirect ermitteln.

IV. Abschnitt.

Analytische Belege.

Beleg No. 1.

In Folge der früher sehr häufig, ja sogar fast regelmässig beobachteten Erscheinung, dass bei der Analyse einer Milch die direct bestimmten Bestandtheile derselben, also: Eiweisskörper, Fett, Zucker und Salze in ihrer Summe insofern nicht mit dem aus der einfach getrockneten Milch erhaltenen Trockenrückstande stimmten, als dieselben fast immer in ihrer Summe geringer waren, als die durch einfaches Eintrocknen der Milch erhaltene Trockensubstanz, kam man zu dem Schlusse, dass die Bestimmung der Trockensubstanz durch einfaches Eintrocknen eines gewissen Quantums Milch keine richtigen Resultate liefere. Man glaubte diese Unrichtigkeit daraus erklären zu können, dass die einfach eingetrocknete Milch immer noch so grosse Quantitäten Wasser zurückhalte, dass hierdurch die mangelhafte Uebereinstimmung erklärt werde. Man vermischte daher die Milch vor dem Eintrocknen, um ihr eine grössere Oberfläche zu geben, mit Sand, Gyps, Holzkohle, Bimstein, oder liess sie von Papier einsaugen. Durch den in dem 8. Belege erbrachten Nachweis, dass mittelst der in dem II. Abschnitte empfohlenen Methoden eine vollständige Uebereinstimmung der Summe der direct bestimmten Bestandtheile der Milch, nämlich der Eiweisskörper, des Fettes, des Zuckers und der Salze mit der durch einfache Eintrocknung eines kleinen Quantums Milch in einer Platinschale resp. Platinschiffchen bestimmten Trockensubstanz erreicht werden kann, liefert schon den Beweis, dass diese Bestimmung der Trockensubstanz die richtige

ist. Allerdings muss die Milch 12—18 Stunden, resp. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden, in welcher Beziehung ich mich mit Quesneville*) in Uebereinstimmung befinde. Dass auch ein so poröses Material, wie Bimstein, auf die grössere Austrocknung der Milch keinen Einfluss hat, beweisen die beiden folgenden Bestimmungen bei menschlicher Milch:

Milch von	Trockensubstanz mit Bimstein	Trockensubstanz einfach in der Platinschale getrocknet.
C.	9,74 %	9,85 %
M.	15,95 %	15,70 %
Durchschnitt	12,84 %	12,78 %,

wobei die einfache Eintrocknung in der Platinschale sogar noch eine grössere ist als durch Vermittelung des Bimsteines.

Beleg No. 2.

Der Nachweis, dass das Kupferoxydhydrat in dem in der angegebenen Weise behandelten Kupferniederschlage nach dem längeren Trocknen bei 100° C. noch in seinem ursprünglichen Hydratzustande enthalten ist, kann auf zweierlei Weise erbracht werden. Einmal in der Weise, dass man nachweist, dass der in destillirtem Wasser durch Kupfersulfat und Natronlauge erzielte Niederschlag nach stundenlangem Trocknen bei 100° C. genau die Menge des dem verwendeten Kupfersulfate entsprechenden Kupferoxydhydrates aufweist und zweitens, indem man ermittelt, ob die Differenz zwischen den direct gewogenen und den mit dem Kupferoxydhydrat verbundenen Eiweisskörpern genau der theoretisch berechneten Kupferoxydhydratmenge entspricht.

Was Punkt 1 betrifft, so ergaben verschiedene Versuche, bei welchen das Kupfersulfat genau in der für die Milchanalyse angegebenen Weise neutralisirt wurde, im Durchschnitte 0,2051 gr Kupferniederschlag, während die theoretische Berechnung für Kupferoxydhydrat 0,2026 gr verlangt, also eine sehr genaue Uebereinstimmung.

---

*) Neue Methoden zur Bestimmung der Bestandtheile der Milch. Uebersetzt von Griessmayer. Neuburg, 1885. Seite 70.

Ad 2 gaben mehrere Bestimmungen folgende Resultate:

Eiweisskörper direct bestimmt		Eiweisskörper und Kupferniederschlag nach mehrstündigem Trocknen bei 100° C.	Differenz.
Kuhmilch	0,3913	0,5970	0,2057
	0,3578	0,5619	0,2041
	0,3467	0,5528	0,2061
Muttermilch	0,1752	0,3782	0,2030
		im Mittel	0,2047

welch' letztere Zahl ebenfalls sehr gut mit der theoretischen Zahl des Kupferoxydhydrates (0,2026) übereinstimmt.

Beleg No. 3.

Dass in dem Kupferoxydhydrat-Eiweissniederschlage wirklich noch eine beträchtliche Menge feuerbeständiger Salze enthalten ist, wird einmal durch den directen Nachweis eines Ueberschusses über das ursprünglich verwandte Kupfer, welches sich in dem Tiegel findet, bewiesen, dann aber auch dadurch, dass nur durch Ermittelung dieses Gehaltes an feuerbeständigen Salzen und durch Subtraction desselben von der Menge der Eiweisskörper jene vollständige Uebereinstimmung zwischen der Summe der direct bestimmten einzelnen Bestandtheile der Milch und der durch Eintrocknung bestimmten Trockensubstanz erzielt werden kann.

Bei zwei Kuhmilchproben wurden zum Beispiele in dem Tiegel, in welchem das Filter mit dem Kupferoxydhydrat-Eiweissniederschlage von 10 gr Milch geglüht worden war, gefunden:

	Gesammtrückstand	Filterasche	Schwefelkupfer	Rest.
I.	0,1827	0,0019	0,1652	0,0156
II.	0,1866	0,0019	0,1652	0,0195,

wobei die Menge des Schwefelkupfers die aus den verwendeten 5 ccm Kupfersulfatlösung berechnete Menge darstellt. Es enthielt also der Kupferoxydhydrat-Eiweissniederschlag bei der einen Kuhmilch 0,156 %, bei der anderen 0,195 % feuerbeständige Salze.

Beleg No. 4.

Um zu erweisen, dass die im Texte vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden für die Eiweisskörper der menschlichen Milch nicht nur bei Anwendung der gleichen Methode, sondern auch bei Anwendung verschiedener Methoden in derselben Milch völlig übereinstimmende Resultate ergeben, folgt die nachstehende Tabelle, in welcher die bei derselben Milch erzielten Bestimmungsresultate horizontal neben einander stehen. Die Zahlen sind Procentzahlen und geben die Gesammteiweissmenge der betreffenden Milch.

Nummer der Milch	Salzsäurefällung		Alkoholfällung	
	a	b	a	b
1	1,273	1,280	—	—
2	1,352	1,334	—	—
3	1,181	1,192	—	—
4	1,310	1,350	—	—
5	1,416	1,461	—	—
6	1,574	—	1,564	—
7	—	—	2,314	2,297
8	1,652	1,672	1,646	1,683

Was die Auswahl zwischen den beiden Methoden: der Salzsäure- und Alkoholmethode betrifft, so sollte, wenn hinreichendes Material vorhanden ist, immer die Salzsäuremethode angewandt werden und zwar aus dem Grunde, weil dieselbe die geringste Menge des Eiweissrestes liefert, d. h. des nur durch Tannin aus dem Filtrate ausfällbaren Restes von Eiweisskörpern. Da das Tannin in enge Verbindung mit den ausfallenden Eiweisskörpern tritt, so wird seine Menge immer die Menge des Eiweissniederschlages etwas vermehren. Bei der gewöhnlichen ausgebildeten Milch beträgt der Eiweissrest in dem letzten Filtrate (100 ccm) von 10 gr Milch nur etwa 0,05 gr

und ist bei dieser starken Verdünnung der Eiweisslösung der Antheil des Tannines an der Fällung ein unwägbarer. Je bedeutender aber der Gehalt an Eiweisssubstanzen in dem letzten Filtrate ist resp. eine je concentrirtere Eiweisslösung das letzte Filtrat darstellt, um so grösser wird der Antheil des Tannines an dem Niederschlage und um so grösser der Fehler in der Eiweissbestimmung. Der Antheil des Tannines an dem Niederschlage lässt sich auch, da er sehr wechselnd zu sein scheint, in keiner Weise bestimmen, um auf diese Weise etwa eine Correction anwenden zu können. Nun zeichnet sich die Alkoholmethode, besonders bei der eiweissreichen Milch der ersten Wochen nach der Entbindung, durch einen starken Eiweissrest aus, und aus diesem Grunde werden die Eiweisszahlen in eiweissreicher Milch bei dieser Methode leicht zu hoch gefunden. Ist nur sehr wenig Material zur Untersuchung vorhanden, so hat die Alkoholmethode allerdings den grossen Vortheil, dass die erste Fällung absolut sicher ist und keinerlei Vorproben erforderlich macht.

Nachstehende kleine Tabelle zeigt die Unterschiede in dem Eiweissreste bei Salzsäure- und Alkoholfällung.

Laufende Nr.	Salzsäurefällung				Alkoholfällung				Tanninfällung
	Caseïn	Albumin	Eiweissrest	Summe	Caseïn	Albumin	Eiweissrest	Summe	
1	1,146	0,121	0,385	1,652	1,046	0,080	0,520	1,646	1,901
2	1,228	0,107	0,337	1,672	1,055	0,089	0,593	1,683	—
3	3,295	0,206	0,568	3,926	3,095	0,128	0,936	4,159	4,891
4	2,194	0,174	0,624	2,992	2,842	0,093	1,128	3,395	—

Aus derselben ist ersichtlich, dass die Vermehrung des Eiweissrestes die Gesammtmasse der Eiweisskörper jedesmal vermehrt und aus der letzten Columne erhellt, dass, wenn die Tanninfällung in der ganzen Milch angewandt wird (10 gr Milch + 10 ccm Wasser + 4 ccm 10 %iger Tanninlösung) die Erhöhung des Gewichtes der Eiweisskörper durch beigemischtes Tannin eine sehr beträchtliche ist.

Beleg No. 5.

Die Anweisung zur Bestimmung der Eiweisskörper in der Kuhmilch, welche Hoppe-Seyler in der neuesten Auflage seines „Handbuches der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse“ *) mittheilt, hat folgenden Wortlaut:

Bestimmung des Caseïn, des Albumin und des Michzuckers und der Fette.

Die Ausfällung der Albuminstoffe bietet unüberwindliche Schwierigkeiten, sobald man die Milch nicht verdünnt; fügt man dagegen so viel Wasser hinzu, dass die Milch auf ihr 20faches Volumen verdünnt wird, so ist eine völlige Ausfällung des Caseïn und nachher des Albumin in der Kuh- und Ziegenmilch leicht zu erreichen.

Es ist daher zur Bestimmung des Caseïn und Albumin folgendes Verfahren anzuempfehlen und durch zahlreiche Versuche geprüft:

Man lässt von der zu untersuchenden Milch nach Umschütteln aus einer Bürette 20 cc in einen graduirten Cylinder fliessen und verdünnt mit Wasser, bis das Volumen der Mischung 400 cc beträgt, giesst diese verdünnte Milch in ein hinreichend hohes Becherglas aus, fügt unter Umrühren sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise hinzu, so lange bis ein flockiger Niederschlag sich zeigt, leitet dann durch die Flüssigkeit einen Strom CO_2 $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang hindurch und lässt nun einige bis 12 Stunden zur Klärung stehen. Es ist zweckmässig, drei solcher Portionen in dieser Weise zu behandeln und die bestgelungene für die weitere Bearbeitung auszuwählen. Das Caseïn setzt sich mit der Butter als faserig-flockiger Niederschlag zu Boden; man filtrirt zuerst die klare Flüssigkeit durch gewogenes Filter, sammelt dann mit zurückgegossenen Portionen des Filtrats den Niederschlag auf diesem Filter, wäscht dann einmal mit Wasser aus. Im Filtrate befinden sich Albumin, Zucker, etwas gelöstes Caseïn und Spuren von Pepton.

Der Niederschlag wird zur Trennung der Butter vom Caseïn noch ganz feucht einmal mit kaltem Alkohol gewaschen zur Austreibung des Wassers, dann mit mindestens 6—8 Portionen

*) 5. Auflage. Berlin 1883. Hirschwald. Seite 486.

Aether. Man kann sich hierzu sehr wohl des Thorn'schen Aetherextractionsapparates bedienen, der sehr gut extrahirt und viel Aether erspart. Man vereinigt mit etwas Aether den Verdampfungsrückstand des Alkoholauszugs mit dem des Aethers, trocknet bei mässiger Wärme und wägt die Butter. Der mit Alkohol und Aether von Fett befreite Caseïnniederschlag wird darauf mit dem Filter im Luftbade bei 120—125° getrocknet, über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen, dann im Platintiegel verascht unter Zusatz von einer kleinen gewogenen Menge Eisenoxyd und das Gewicht der Asche in Abzug gebracht.

Das wässerige Filtrat wird in einer geräumigen Porzellanschale zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Ist der Niederschlag von Albumin, der sich hierbei bildet, nicht gut flockig abgeschieden, so kann man vorsichtig nach Schmidt-Mühlheim noch ein paar Tröpfchen verdünnte Essigsäure hinzufügen. Man sammelt dann den Albuminniederschlag auf kleinem gewogenen Filter, wäscht ihn mehrmals mit kaltem Wasser, trocknet dann bei 120—125° und wägt. Die gesammelten Filtrate und Waschwasser werden nach dem Erkalten gut gemischt und gemessen. Man füllt damit eine Bürette und titrirt mit der Flüssigkeit 20 cc Fehling'scher Lösung, wie es in § 248 des „Handbuches der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse" für den Harn angegeben ist, misst die noch übrige Flüssigkeit, die hierzu nicht gebraucht wurde, dampft sie bei mässiger Wärme zum dünnen Syrup ein, sammelt die abgeschiedene Portion Caseïn auf kleinem gewogenen Filter, wäscht sie 5—8 mal mit kaltem Wasser, trocknet das Filter mit dem Niederschlag bei 120—125°. Soll ausserdem auch das Pepton bestimmt werden, so ist dasselbe im Filtrate durch Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure zu fällen und der Gerbsäureniederschlag mehrmals mit Wasser und dann mit Alkohol auf dem gewogenen Filterchen zu waschen, der phosphorwolframsaure Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu waschen, mit Barytwasser zu zersetzen u. s. w, nach § 188 l. c., Darstellung der Peptone. Soll jedoch Pepton bestimmt werden, so sind 50 bis 100 ccm Milch dazu zu verwenden, da sonst die Quantität zu gering wäre.

Die Berechnung der Resultate ist leicht ersichtlich. Die gefundene Menge des Caseïns im Theil des Filtrates wird auf das ganze Filtrat berechnet und der Menge des ursprünglich durch Essigsäure und CO_2 gefällten Caseïn zugezählt. Die Quantität des Peptons wird in gleicher Weise vom Theil des Filtrats auf das Ganze übergerechnet. Da 20 cc Fehling'scher Lösung zur völligen Reduction des Kupferoxyds 0,134 gr Milchzucker erfordern, ist der Milchzuckergehalt des ganzen Filtrats leicht zu berechnen. Albumin, sowie Fett werden gleich für die ganzen 20 cc Milch bestimmt. Man berechnet die Resultate für 100 cc Milch oder berechnet nach dem specifischen Gewicht der Milch für 100 gr derselben. Es ist auch nicht unzweckmässig, die abgemessenen Portionen Milch von 20 cc zu wägen.

Diese umfassende Methode der Bestimmung der Hauptbestandtheile der Milch ist viel benutzt für verschiedene Milcharten von Thieren; für menschliche Milch ist sie nicht anwendbar, weil das Caseïn dieser Milch mit Wasser, Essigsäure und CO_2 nur unvollkommen gefällt wird. Von einigen physiologischen und landwirthschaftlichen Chemikern ist sie geradezu als fehlerhaft verworfen. Sie kann recht schlechte Resultate liefern, wenn man nachlässig arbeitet, aber bei sorgfältiger Ausführung giebt sie recht genaue Werthe. Man hat ihr die Stickstoffbauschbestimmung gegenübergestellt, die mit dem Verdampfungsrückstand des Blutserums ausgeführt, für die Eiweissstoffe desselben wohl ebenso genaue Resultate ergeben wird, wie für die der Milch; ein solches rohes Verfahren ist nur für gröbere Stoffwechselversuche zulässig. Neuere Bestimmungen von Christenn*) und mit leichter Modification, die auch hier berücksichtigt ist, von Schmidt-Mühlheim,**) haben wie meine wiederholten Versuche nur gute Resultate gegeben."

Die in dieser Hoppe-Seyler'schen Anweisung erwähnte, von Schmidt-Mühlheim (l. c.) vorgeschlagene Modification besteht darin, dass die zur Fällung verwandte Essigsäure eine ganz bestimmte Concentration hat (2 ccm der officinellen Essigsäure d. h. des Acidum aceticum dilutum der Pharmacopoea ger-

*) G. Christenn, Vergleichende Untersuchungen über die gegenwärtigen Methoden der Analyse der Milch etc. Diss. Erlangen 1876.

**) Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 28, S. 243.

manica auf 100 ccm Aqua destillata), und dass von dieser Essigsäure zunächst etwa 6,0—6,5 ccm auf 10 gr Milch zugefügt und dann, wenn dies zu einer grossflockigen Coagulation nicht ausreicht, noch tropfenweise etwas Essigsäure bis etwa zu einer Gesammtmenge von 6,9—7,5 ccm nachgefügt werden. Ausserdem setzt Schmidt-Mühlheim dem Filtrate von dem Caseïnniederschlage, wenn sich das Milchalbumin beim Kochen nicht in deutlichen grossen Flocken abscheidet, noch 1—2 ccm seiner verdünnten Essigsäure zu, wodurch die Coagulation des Albumines befördert wird.

Die grosse Verdünnung, welche Hoppe-Seyler mit der Milch vornimmt, motivirt derselbe damit, dass ohne sie die Eiweisskörper nicht vollständig ausgefällt werden könnten. Da dies aber, nachdem L. Liebermann den in dem letzten Filtrate immer noch vorhandenen Eiweissrest nachgewiesen hat, auch durch die grösste Verdünnung nicht zu erreichen ist, so ist diese starke Verdünnung der Filtrate völlig grundlos geworden und wende ich daher die Verdünnung von 10 gr Milch zu 40 ccm Wasser an und fälle mit Salzsäure, statt mit Essigsäure. Dass auf diese Weise sowohl für die Gesammtmenge der Eiweisskörper, als auch für die einzelnen Eiweisskörper genau dieselben Resultate erzielt werden, wie mit der Hoppe-Seyler'schen resp. Schmidt-Mühlheim'schen Methode, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

Laufende Nummer	Essigsäurefällung				Salzsäurefällung			
	Caseïn	Albumin	Eiweissrest	Gesammteiweiss	Caseïn	Albumin	Eiweissrest	Gesammteiweiss
1	2,735	0,448	0,560	3,743	2,636	0,492	0,592	3,720
2	2,615	0,398	0,475	3,488	2,631	0,364	0,495	3,490
3	2,388	0,323	0,675	3,386	2,211	0,326	0,777	3,314
4	2,409	0,403	0,673	3,485	2,405	0,383	0,688	3,476
5	2,526	0,343	0,740	3,609	2,460	0,351	0,743	3,554
6	2,690	0,399	0,710	3,799	2,630	0,423	0,800	3,853
Durchschnitt	**2,572**	**0,386**	**0,639**	**3,597**	**2,496**	**0,389**	**0,682**	**3,567**

Bei Bestimmung des spontan gerinnenden Eiweisses wurden folgende Zahlen erhalten:

Laufende Nr.	Essigsäurefällung					Salzsäurefällung				
	Caseïn	Albumin	Spontan gerinnendes Eiweiss	Eiweissrest	Gesammteiweiss	Caseïn	Albumin	Spontan gerinnendes Eiweiss	Eiweissrest	Gesammteiweiss
1	2,849	0,420	0,426	0,488	4,183	2,818	0,609	0,204	0,512	4,143
2	2,845	0,384	0,086	0,730	4,045	2,857	0,550	0,164	0,516	4,087
3	2,922	0,514	0,255	0,504	4,195	2,950	0,485	0,132	0,636	4,247
Durchschnitt	**2,872**	**0,439**	**0,256**	**0,574**	**4,141**	**2,875**	**0,548**	**0,166**	**0,555**	**4,144**

Beleg No. 6.

Die directe Bestimmung der Fettmenge durch directe Wägung der von dem Aether gelösten Butter würde zwar als directe Bestimmungsmethode vor der mehr indirecten Bestimmungsmethode aus dem Verluste des Filters eigentlich den Vorzug verdienen; dass sie jedoch gerade bei der Butter keinerlei Vorzug verdient, ja sogar etwas niedrigere Resultate ergeben kann, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Laufende Nummer	Butter aus dem Filterverluste in %	Butter im Kölbchen des Extractionsapparates in %
1	2,80	2,75
2	2,48	2,47
3	1,31	1,31
4	3,03	2,91
5	3,40	3,43
6	3,65	3,55

Laufende Nummer	Butter aus dem Filterverluste in %	Butter im Kölbchen des Extractions-apparates in %
7	3,17	3,18
8	2,88	2,88
9	1,43	1,36
10	2,78	2,70
11	2,55	2,41
12	2,52	2,54
Durchschnitt	**2,66 %**	**2,62 %**

Beleg No. 7.

Die älteren gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden für das Fett beruhen meistens darauf, dass, nachdem die Milch mit Zuhülfenahme eines porösen Materiales ausgetrocknet worden war, die ganze Masse pulverisirt und in eine Filtrirpapierhülse eingeschlossen und dann die Butter mit Aether extrahirt wurde. Man nahm zur Austrocknung entweder geglühten Seesand oder Hohlzkohle oder Gyps oder Bimstein, und da alle diese Materialien, mit Ausnahme der Holzkohle, mit der getrockneten Milch sehr feste Massen bilden und schwer aus dem Schälchen herauszubefördern sind, so nahm man ganz dünnwandige Glasschälchen (Hofmeister'sche Schälchen) zur Eintrocknung, welche man beim Zerkleinern mit der Eintrocknungsmasse zertrümmerte. Immerhin sind aber auch bei Benutzung des Hofmeister'schen Schälchens Verluste durch Abspringen von kleinen Partikelchen der sehr spröden Massen schwer zu vermeiden, und alle diese Eintrocknungsmethoden sind im Vergleiche zu den im Texte vorgeschlagenen Filtermethoden ausserordentlich umständlich und zeitraubend.

a) Eintrocknung mit Seesand.

Dieselbe wird am besten so gemacht, dass in einer weissen Porzellanschale ein Quantum Milch abgewogen und dann mit reinem geglühtem Seesande so lange vermischt wird, bis alle Milch völlig vom Sande aufgesogen wurde. Dann wird die Porzellanschale auf das Wasserbad gebracht und hier unter häufigem Umrühren die Milch eingetrocknet. Durch grosse Aufmerksamkeit im Umrühren, besonders in dem Momente, wo die Milch anfängt trocken zu werden, kann man es dahin bringen, dass der Sand mit der eingetrockneten Milch weder zusammenbackt, noch an die Schale anhängt und dass man den ganz losen Sand leicht in die Papierhülse einfüllen kann. Natürlich müssen nach Entfernung des Sandes aus der Schale auch die Wände der Porzellanschale und der zum Rühren verwendete Glasstab gut mit Aether extrahirt und mittelst eines fettfreien Holzstückchens mit Aether abgerieben werden. Dieser Aether wird in die schon im Extractionsapparate befindliche oben noch offene Papierhülse hineingegossen und dieselbe dann oben gut verschlossen und jetzt den Aetherdämpfen $1^1/_2$—2 Stunden lang ausgesetzt, wobei man ein- bis zweimal unterbricht, um den Sand durch vorsichtiges Drücken der Papierhülse von Aussen etwas zu verschieben.

Bei der Kuhmilch liefert diese Seesandmethode ganz brauchbare Resultate. Da sie jedoch, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung erhellt, keinerlei Vortheile vor der auf Seite 44 angegebenen Filtermethode hat, so wird man sie wegen ihrer grossen Umständlichkeit und Zeiterforderniss sicher gerne aufgeben.

Laufende Nummer	Butter aus dem Filter	Butter aus dem Seesande
1	2,907	2,958
2	3,501	3,510
3	3,376	3,380
4	3,354	3,356
5	2,896	2,887
Durchschnitt	**3,207**	**3,218**

Bei der menschlichen Milch ist jedoch diese Eintrocknungsmethode mit Seesand absolut nicht zu verwenden, sondern hier muss die angegebene Filtermethode herangezogen werden. Folgende Zusammenstellung erweist die Unzulänglichkeit der Seesandmethode:

Laufende Nummer	Butter aus dem Filter	Butter aus Seesand
1	1,820	1,689
2	2,530	2,366
3	3,172	3,054
4	2,040	2,024
5	1,630	1,409
6	5,687	5,439
7	1,656	1,598
8	1,384	1,224
9	4,220	3,948
10	2,146	2,120
Durchschnitt	**2,629**	**2,487**

Dass hierin auch der Gebrauch des Hofmeister'schen Schälchens keine Aenderung hervorbringt, beweisen die folgenden Zahlen:

Laufende Nummer	Butter aus dem Filter	Butter aus Seesand
11	0,995	0,788
12	1,000	0,837
13	2,340	2,124
14	2,571	2,350
Durchschnitt	**1,726**	**1,525**

Es beträgt also der Unterschied zwischen der mittelst der Filtermethode bestimmten Butter gegen die mittelst der Seesandmethode gefundenen Buttermenge bei der ersten Reihe 0,142 %, bei Verwendung des Hofmeister'schen Schälchens sogar 0,201 %, eine Differenz, welche für Butterbestimmungen in derselben Milch niemals zulässig ist, da dieselbe höchstens 0,05 %—0,07 % betragen darf.

Dass hierbei der Fehler nicht auf Seiten der Filtermethoden liegt, geht wohl daraus hervor, dass verschiedene Filtermethoden bei derselben Milch angewandt immer vollkommen übereinstimmende Resultate ergeben, während die gleichzeitig angewandte Seesandmethode die niederen Zahlen aufweist. Ausserdem stimmen aber auch die Zahlen der Filtermethode mit den Ergebnissen der Gesammtanalyse überein, während dies die Seesandmethode nicht thut.

b) Holzkohle.

Mit Holzkohle habe ich einen Versuch bei Muttermilch gemacht. Da derselbe gegen 3 gleichzeitig bei derselben Milch vorgenommenen Filterbestimmungen, welche 5,647; 5,610 und 5,666 % Butter ergaben, nur 5,084 % Fett nachwies, so habe ich die Methode als für die Menschenmilch unbrauchbar nicht weiter versucht; ein Versuch mit Holzkohle bei Kuhmilch ergab sogar nur 2,304 % Butter, während 2 gleichzeitig bei derselben Milch angewandte Filtermethoden je 3,330 und 3,250 % Butter ergeben hatten.

c) Gyps.

Mit Gyps wurde nur 1 Versuch bei Kuhmilch gemacht; derselbe ergab 2,641 % Butter, während zwei gleichzeitig in derselben Milch vorgenommene Bestimmungen nach der Filtermethode 2,875 % und 2,900 % Butter geliefert hatten.

d) Filtrirpapier.

Schon im Jahre 1882 wurden von dem Verfasser Versuche mit Eintrocknung von Milch auf Filtrirpapier angestellt und zwar in der Weise, dass eine abgewogene Quantität Milch auf Filtrirpapier vollständig übertragen, getrocknet und mit Aether extrahirt wurde. Es wurde hierbei darauf gesehen, dass nicht nur alle abgewogene Milch

auf das Papier übertragen wurde, sondern dass auch das Gefäss, in welchem die Milch abgewogen worden war, mit Wasser ausgewaschen und auch das Waschwasser auf das Papier übertragen wurde.

Die Resultate der wenigen angestellten Versuche waren folgende:

Laufende Nummer	Fett aus dem Salzsäure-Filter	Fett aus dem Filtrirpapier	
		a	b
1	2,690	2,839	2,774
2	2,695	2,674	—

Da der Mehrnachweis von Fett in dem ersten Versuche auf das Vorhandensein von zahlreichen Papierfasern in dem Fette bei Anwendung des Filtrirpapieres geschoben wurde, sowie auf den Umstand, dass bei der Filtermethode mit Salzsäure nur 2 gr Milch verwandt wurden, während bei den Bestimmungen mit dem Filtrirpapiere 10 gr in Anwendung kamen, und da endlich in dem zweiten Versuche durch die Filtrirpapiermethode sogar etwas weniger Fett gefunden wurde, als mit der Salzsäurefiltermethode, so wurde die Methode nicht weiter verfolgt. Immerhin muss aber in Bezug auf diese Filtrirpapiermethode der Grundsatz festgehalten werden, dass ein in einem Gefässe abgewogenes Milchquantum vollständig, d. h. auch mit Ausspülung des Gefässes mit Wasser auf das Filtrirpapier übertragen wird.

Vollständig zurückzuweisen ist dem gegenüber die neuerdings von R. Baertling*) wiederum empfohlene Methode von M. A. Adams, welche darauf beruht, eine Rolle von Filtrirpapier sich mit einer in einer Schale abgewogenen Milchmenge vollsaugen zu lassen und dann durch Bestimmung der Gewichtsabnahme der Schale das Gewicht der eingesaugten Milch zu bestimmen. Da hierbei immer etwas Milch in der Schale zurückbleiben muss und man durchaus nicht im Stande ist, zu beurtheilen, ob das Filtrirpapier alle Bestandtheile der Milch gleichmässig einsaugt, vielmehr anzunehmen ist, dass die leichteren Bestandtheile, Fett und Wasser, vorzugsweise in das Filtrirpapier

*) Repertorium d. analyt. Chemie VI. (1886) No. 31, Seite 411.

eindringen werden, so ist diese Methode als eine allen möglichen Zufälligkeiten unterworfene schon a priori abzuweisen.

Ein Versuch mit der Methode, wobei nacheinander drei Spiralen in dieselbe Kuhmilch eingetaucht wurden ergab:

Für die	erste	Spirale	2,48 % Fett
„ „	zweite	„	2,44 % „
„ „	dritte	„	2,56 % „
Für das	Salzsäurefilter		2,44 % „

Eine Methode, welche in derselben Milch Differenzen von 0,12 % Fett ergiebt ist aber nicht als eine exacte Fettbestimmungsmethode anzusehen. Ausserdem verlangen die Spiralen eine viel grössere Trockenzeit (6—8 Stunden) als z. B. das Salzsäurefilter (2—3 Stunden) so dass Mehrnachweis von Fett oft nur durch mangelhafte Austrocknung erzielt wird.

Als Schlussbetrachtung für die Fettbestimmungsmethoden möge hier noch die Bemerkung zugefügt werden, dass es durchaus nicht als Vortrefflichkeit einer Methode angesehen werden kann, wenn sie möglichst viel Fett liefert, sondern dass die Hauptkriterien für eine gute Methode sind, dass sie übereinstimmende Resultate liefern und solche, welche mit den Ergebnissen der Gesammtanalyse einer Milch zusammenstimmen.

Der geringe Mehrnachweis von Fett in der Kuhmilch, welchen z. B. in der obenstehenden Tabelle (Seite 74) die Seesandmethode gegenüber den Filtermethoden zeigt, scheint mir deshalb auch noch kein Beweis für die Vorzüglichkeit der Seesandmethode; vielmehr halte ich die Filtermethode für die richtige und den Mehrnachweis bei der Seesandmethode als auf fremden Beimischungen beruhend.

Um die grosse Uebereinstimmung, welche mit den Filtermethoden bei gleichzeitiger Anwendung verschiedener Methoden in derselben Milch in Beziehung auf die Bestimmung der Butter erreicht werden kann, zu vergegenwärtigen, gebe ich nachstehend eine Zusammenstellung von Fettbestimmungen nach derselben oder nach verschiedenen Filtermethoden in derselben Milch. Alle Zahlen sind Procentzahlen.

1. Muttermilch.

α.

Laufende Nummer	Salzsäuremethode	
	a	b
1	2,241	2,256
2	1,416	1,435
3	1,548	1,554
4	1,106	1,075
5	1,302	1,283
6	1,554	1,561
7	2,785	2,800
8	2,478	2,480
Durchschnitt	**1,804**	**1,805**

β.

Laufende Nummer	Alkoholmethode	Salzsäuremethode
1	2,795	2,840
2	4,252	4,285
3	5,136	5,188
4	5,565	5,570
5	2,842	2,831
6	1,401	1,457
7	1,630	1,600
8	5,687	5,694
9	0,995	0,975
10	1,000	0,991
11	2,571	2,550
12	3,222	3,211
13	3,724	3,722
14	3,005	2,996
Durchschnitt	**3,130**	**3,135**

γ.

Laufende Nummer	Salzsäure-fällung		Alkohol-fällung		Tannin-fällung
	a	b	a	b	
1	3,329	3,365	3,302		
2	3,581	3,536	3,518		3,534
3	5,610	5,666	5,647		
4	1,690	1,720	1,700	1,694	
Durchschnitt	**3,552**	**3,572**	**3,542**		

δ.

Salzsäurefällung.	Fällung nach Ritthausen.
5,372.	5,385.

2. Kuhmilch.

α.

Laufende Nummer	Salzsäurefällung	
	a	b
1	3,528	3,566
2	3,214	3,230
3	3,593	3,594
4	3,634	3,605
5	3,366	3,389
Durchschnitt	**3,467**	**3,477**

β.

Laufende Nummer	Essigsäurefällung	Salzsäurefällung
1	2,967	2,937
2	3,175	3,186
3	3,565	3,503
4	3,101	3,116
5	2,874	2,930
6	3,423	3,400
7	3,516	3,510
8	3,329	3,365
9	3,389	3,365
10	3,525	3,600
11	3,325	3,355
12	2,710	2,764
13	2,732	2,745
14	2,702	2,746
Durchschnitt	**3,166**	**3,180**

γ.

Laufende Nummer	Salzsäurefällung	Fällung nach Ritthausen	
		a	b
1	2,241	2,260	
2	2,581	2,617	
3	2,230	2,259	2,259
4	3,126	3,140	
5	2,838	2,800	
6	3,420	3,462	
Durchschnitt	**2,739**	**2,756**	

Beleg No. 8.

Dass die angegebene Methode mit dem kleinen Papierfilter mit der von Soxhlet vorgeschlagenen Methode mit dem Asbestfilter übereinstimmende Resultate erzielt, wurde an reinen Zuckerlösungen constatirt.

0,250 gr Milchzucker (aus Milch durch häufiges Umkrystallisiren dargestellt) gaben 0,4104 gr Schwefelkupfer, während die nach Soxhlet berechnete Menge 0,4167 gr betragen würde.

0,250 gr Milchzucker ergaben bei einem zweiten Versuche mit einer anderen Zuckerlösung 0,4180 gr Schwefelkupfer gegen 0,4167 nach Soxhlet.

Dass nur die gewichtsanalytische Methode entweder nach Soxhlet oder nach der von dem Verfasser vorgeschlagenen Weise richtige Resultate ergiebt, wird aber am sichersten bewiesen dadurch, dass nur mit Zuhülfenahme dieser Methode die direct bestimmten Bestandtheile der Milch mit der durch Eintrocknung der Milch gewonnenen Zahl für die Trockensubstanz in Einklang gebracht werden kann.

Folgende Zahlen mögen diese Uebereinstimmung beweisen.

Laufende Nummer	Milcharten	Summe der direct bestimmten Substanzen	Durch Austrocknung bestimmte Trockensubstanz
1	Muttermilch . . .	13,531	13,773
2	„ . . .	12,877	12,922
3	„ . . .	12,308	12,316
4	„ . . .	12,163	12,275
5	Kuhmilch . . .	12,439	12,433
6	„ . . .	12,004	11,827
7	„ . . .	12,117	12,129
8	„ . . .	11,507	11,319
	Durchschnitt	**12,368**	**12,374**

Wenn auch hierbei die einzelne Analyse bis zu 0,23% differirt, so ist dies in Anbetracht der Uebereinstimmung, welche im Durchschnitte erzielt wird und in Anbetracht der vielseitigen Fehlerquellen solcher organischen Analysen eine geringfügige Differenz zu nennen. Dem gegenüber ergeben die Titrirmethoden solche Difierenzen (bis zu 1—2%), dass dieselben bei der Milch gar nicht concurriren können.

Sach-Register.

Adams. 76.
Abgerahmte Milch 49.
Albumin 26. 32. 36. 37. 38. 68.
Alkoholfällung 36. 65. 66. 78. 79.
Aräometer 24.
Aräometrische Fettbestimmungsmethode 45.

Baertling. 76.
Benzoësäure 17.
Borax 18.
Borsäure 18.
Butter, qualitativer Nachweis 6; quantitative Bestimmung 38.

Caseïn, qualitativer Nachweis 6; Unterschiede der verschiedenen Caseïne 12; Einheit desselben 26; quantitative Bestimmung 34. 37. 67.
Christenn. 69.
Colostrum, Eigenschaften: 11. 14. 15; Analyse 32. 39.
Conservirende Zusätze 16.

Eiweisskörper, qualitativer Nachweis 6; Unterschiede in verschiedener Milch 12; quantitative Bestimmung 26.
Eiweissrest 36. 38.
Eselinnenmilch, Eigenschaften: 12. 14; Analyse 26. 37. 39.
Essigsäurefällung 70. 71.

Fehling'sche Lösung 10. 27. 53. 68. 69.
Filtrirpapiermethode 75.
Fuchs 20.

Girard 19.
Gyps 75.

Hehner 7.
Hilger 16. 21.
Hofmeister'sches Schälchen 72.
Holzkohle 75.
Hoppe-Seyler 34. 36. 37. 38; Methode der Bestimmung der Eiweisskörper nach H. 67. 70.

Kohlensaures Natron 16.
Kuhmilch, Eigenschaften: 12. 14. 15; Analyse 26. 37. 44.
Kupfersulfatlösung 27. 53.

Liebermann 36. 70.

Magermilch 49.
Meissl 17.
Menschenmilch, Eigenschaften: 13. 14. 15; Analyse 26. 34. 39.
Milchalbumin siehe: Albumin.
Milcheiweiss 26.
Milchgewinnung 2.
Milchpumpe 4.
Milchsauger 4.
Milchzucker, qualitativer Nachweis 10; quantitative Bestimmung 52; nach Soxhlet 54; nach dem Verfasser 55.
Mohr-Westphal'sche Wage 24.

Natronlauge 27. 53.

Piknometer 24.

Quesneville 63.

Rahmschicht 1.
Reichert 9.
Remont 19.
Ritthausen 26. 79. 80.
Rose'scher Tiegel 32.

Salicylsäure 19.
Salze, qualitativer Nachweis 11; quantitative Bestimmung 58.
Salzsäurefällung 34. 37. 65. 66. 70. 71. 78. 79. 80.
Säure, quantitative Bestimmung 59.
Schafsmilch, Eigenschaften: 14. 15; Analyse 26. 37. 44.
Schmidt, E. 16.
Schmidt-Mühlheim 33. 35. 37. 68. 69. 70.
Seesand 73.
Seignettesalz 53.
Soxhlet 20. 30. 45. 52. 53. 54. 81.
Soxhlet's Apparat 48.
Specifisches Gewicht 23.
Spontan gerinnendes Eiweiss 33. 35. 36. 38.
Stallproben 21.
Stärkemehl 20.
Stutenmilch, Eigenschaften: 12. 14. 15; Analyse 26. 37. 39.
Szombathi-Soxhlet's Apparat 31. 33. 35. 36. **39.** 44.

Tanninfällung 33. 79.
Trockensubstanz 25.

Verfälschungen 20.

Wasserzusatz 20.

Ziegenmilch, Eigenschaften: 12. 14. 15; Analyse 26. 37. 44.

NEUER MEDICINISCHER VERLAG
von
J. F. BERGMANN in WIESBADEN.

Soeben erschienen:

Vorlesungen
über
Pathologie und Therapie der Syphilis.

Von
Dr. med. Eduard Lang,
Professor an der Universität Innsbruck.

38 Druckbogen mit Holzschnitten. Preis Mk. 16.—

. . . . „Wir begrüssen das Werk als eine grosse Bereicherung der Literatur und wünschen, dass es grosse Verbreitung in allen medicinischen Kreisen findet. Wir empfehlen es deshalb angelegentlichst nicht allein dem Studirenden als ein vorzügliches Lehrbuch dieser praktisch so wichtigen Doctrin, sondern auch den praktischen Aerzten, welche in demselben ein klares Bild des jetzigen Standpunktes der Lehre der syphilitischen Krankheiten finden werden." . . .

Prof. Doutrelepont (Bonn) in „Deutsch. med. Wochenschr. No. 16".

— — „Dieser kurze Auszug würde dem Werthe des Werks nicht entsprechen. Es ist vielmehr dem Referenten angenehme Aufgabe, darauf hinzuweisen, in welch' anregender Weise der Vortheil der vox viva in der vom Verfasser gewählten Form der Vorlesungen überall hervortritt und wie in der richtigen Combination des Zusammengehörigen und in der Darstellung desselben am richtigen Orte jede störende Wiederholung umgangen wird. Wird so jedes Zuviel vermieden, so erfährt dennoch nicht nur das Nöthige die gebührende Würdigung, sondern es wird auch dem Fernerliegenden, was in manchen ernsten Momenten der ärztlichen Thätigkeit fast gebieterisch entscheidende Diagnose heischt, der ihm zukommende Antheil gewährt. Und in dieser meisterhaften Durchmusterung des Themas liegt für den Anfänger die beruhigende und anregende Gewissheit, aus dem Buche den erstrebten Gewinn an Kenntnissen und Sicherheit davonzutragen. Der Weitergeschrittene aber wird in der die mannigfachen Schleichwege des Syphilisgiftes und seiner Manifestationen erschöpfenden und dennoch nie ermüdend wirkenden Herrschaft des Verfassers auf seinem Gebiete das oft mühsame Suchen und Finden der Wahrheit mit Freuden und gerne nochmals durchleben."

Schuhmacher II (Aachen) in „Berl. klin. Wochenschr. 1885".

Von dem Verfasser des vorliegenden Werkes ist ferner folgendes erschienen:

Die Trinkkur zu Wiesbaden. Geschichte, Methode und Indicationen derselben von Dr. med. **Emil Pfeiffer** (Wiesbaden). M. 1.—.

Ueber Pflegekinder und Säuglingskrippen. Von Dr. med. **Emil Pfeiffer** (Wiesbaden). 80 Pfennig.

Balneologische Studien über Wiesbaden. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von Dr. med. **Emil Pfeiffer.** Mit einem Vorwort von Geheimerath Professor Dr. **E. Seitz** (Wiesbaden). M. 2.50.

Die Fettleibigkeit und ihre Behandlung. Von Prof. Dr. **Wilh. Ebstein** in Göttingen. Siebente sehr vermehrte Auflage. M. 2.40.

Das Regimen bei der Gicht. Von Professor Dr. **W. Ebstein,** *Director der medicinischen Klinik zu Göttingen.* M. 2.70.

Die Natur des Milzbrand-Giftes von Dr. **Albert Hoffa,** *Privatdocent an der Universität zu Würzburg.* M. 1.60.

Die Technik der Sputum-Untersuchung auf Tuberkel-Bacillen nach bisherigen Methoden und eigenen Erfahrungen. Von Dr. med. **Peter Kaatzer,** *II. Arzt des Königl. Bades Rehburg.* Zweite Auflage. 80 Pfennig.

Jahresbericht über die Fortschritte der physiologischen und pathologischen Chemie. Von Prof. Dr. **Rich. Maly** *in Prag.* Unter Mitredaction von **Rud. Andreasch,** *Privatdocent in Graz* und Mitwirkung von Dr. **Chittenden,** *Prof. in New-Haven;* Dr. **M. Gruber,** *Univ.-Prof. in Graz;* Dr. **O. Hammarsten,** *Univ.-Prof. in Upsala;* Dr. **Erw. Herter,** *Univ.-Doc. in Berlin;* Dr. **R. v. Jaksch.** *Univ.-Doc. in Wien;* Dr. **L. Liebermann,** *Prof. in Budapest;* Prof. Dr. **Soxhlet,** *Director der K. landw. Versuchsstation in München;* Dr. **B. J. Stokvis,** *Univ.-Prof. in Amsterdam.* XV. Band. Ueber das Jahr 1885. M. 18.—.

Mittheilungen aus der Medic. Klinik zu Würzburg. Herausgegeben von Geheimerath Professor Dr. **C. Gerhardt** und Dr. **F. Müller.** Mit Tafeln. Zwei Bände. M. 16.70.

Soeben **neu** erschienen:

Taschenbuch

der

Medicinisch-Klinischen Diagnostik

Von Dr. **Otto Seifert,** Privatdocent in Würzburg, und Dr. **Friedr. Müller,** Assistent an Prof Gerhardt's Medic. Klinik in Berlin. Mit Abbildungen. In engl Einband. 2 Mark 40 Pf.

Inhalt: I. Blut. II. Körpertemperatur. III. Respirationsorgane. IV. Sputum. V. Laryngoskopie. VI. Circulationsapparat. VII. Puls. VIII Verdauungs- und Unterleibsorgane. IX Harn. X Punktionsflüssigkeiten. XI. Parasiten und Microorganismen. XII. Nervensystem.

Vorwort. „Zur Abfassung des vorliegenden Taschenbuches sind wir durch unseren hochverehrten Lehrer und Chef, Geheimrath Professor **Gerhardt,** veranlasst worden.

Dasselbe soll dem Bedürfnisse entsprechen, eine **kurzgedrängte Darstellung der Untersuchungsmethoden** sowie eine **Sammlung derjenigen Daten und Zahlen** zur Hand zu haben, **deren Kenntniss dem Untersuchenden am Krankenbette stets gegenwärtig sein soll.**

Diese Daten können einerseits wegen ihrer Menge und Verschiedenartigkeit nur schwer mit der nöthigen Genauigkeit im Gedächtniss behalten werden, andererseits sind sie in so zahlreichen Lehrbüchern und Monographieen zerstreut, dass es mühsam und zeitraubend ist, dieselben jedesmal aufzusuchen.

Wir haben uns bei der Auswahl und Anordnung des Stoffes von den Erfahrungen leiten lassen, die wir bei der Abhaltung von Cursen zu sammeln Gelegenheit hatten und haben uns bemüht, dem praktischen Bedürfnisse der Klinikbesucher und Aerzte Rechnung zu tragen, nur zuverlässige Angaben zu bringen, Nebensächliches und Selbstverständliches wegzulassen "

Schema der Wirkungsweise der Hirnnerven.

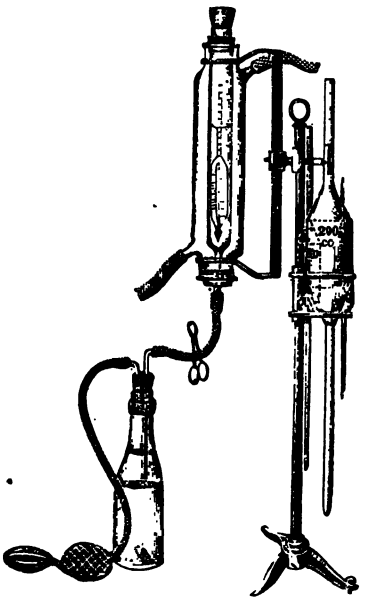
Ein Lehrmittel für Aerzte und Studirende in **Farbendruck** dargestellt von Dr. **Jacob Heiberg,** Prof. der **Anatomie an der Universität** Christiania. Preis: M. 1,60.

Hat man sich mit dieser Darstellung einmal befreundet, **so erkennt man** in dieser Methode ein vortreffliches mnemotechnisches **Hilfsmittel,** das sowohl dem Studirenden seine Aufgabe erleichtert, **als auch** dem beschäftigten Arzte beim Aufbau der Diagnose **zur rascheren** Orientirung wesentliche Dienste leisten kann.

Zeitschr. f. Therapie. III. No. 24.

Sämmtliche

APPARATE



zur Prüfung der Milch

und zu

bakteriologischen

Untersuchungen

fertigen in

exactester Ausführung

zu

soliden Preisen

und

halten stets vorräthig

DR. HERMANN ROHRBECK,

Firma:

J. Luhme & Co.,

Fabrik chem., physik. pharmac. und techn. Apparate.

BERLIN NW.

Ausführliche Cataloge mit Gebrauchsanweisungen über diese Apparate stehen gerne zu Gebote.

LANE MEDICAL LIBRARY

This book should be returned on or before the date last stamped below.

10M-4-49-63290

LANE MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
MEDICAL CENTER
STANFORD, CALIF. 94305

I602.2 Pfeiffer, Emil,1846-
P52 Die Analyse der
1887 Milch.

NAME	DATE DUE